Über das Verhalten von reinen und perfluorierten Acetamiden und Acetyldiphenylphosphinen gegenüber Metallen in 'normalen' und niedrigen Oxydationsstufen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Antonios Thasitis
aus Romano/Lemnos/Griechenland

1974

74 233

Über das Verhalten von reinen und perfluorierten Acetamiden und Acetyldiphenylphosphinen gegenüber Metallen in 'normalen' und niedrigen Oxydationsstufen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Antonios Thasitis
aus Romano/Lemnos/Griechenland

1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	25. April 1974
Dekan:	Prof. Dr. E. Bayer
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle

Die vorliegende Arbeit wurde am
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Lindner, möchte ich für sein stetes Interesse an der Durchführung dieser Arbeit und für die vielseitige Förderung und Unterstützung, die er mir zuteil werden ließ, herzlich danken.

Meinen lieben Eltern

Herrn Dr. B. Perdikatsis, Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg, danke ich herzlich für die Durchführung der Röntgenstrukturuntersuchung.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	2
1.1	Umsetzung der wasserfreien Halogenide $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ mit N,N-Dimethyl- und N,N-Diphenylacetamid	2
1.2	Photochemische Darstellung von Dichloro-bis-(N,N-dimethylacetamid)-eisen(II)	5
1.3	Diskussion der IR- und Elektronenspektren	8
1.4	Umsetzung der wasserfreien Halogenide $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ mit substituierten Trifluoracetamiden, CF_3CONR_2 (R = CH_3 und C_6H_5)	13
1.5	Umsetzung der wasserfreien Halogenide $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ mit Acetyl- bzw. Trifluoracetyldiphenylphosphin	14
1.6	Diskussion der IR- und Elektronenspektren	17
1.7	Die Kristallstruktur von Dichloro-bis(N,N-dimethylacetamid)-kobalt(II)	18
1.7.1	Die Darstellung und Vorbereitung der Einkristalle für die Kristallstruktur-Untersuchungen	18
1.7.2	Lösung der Struktur	19
1.7.3	Verfeinerung der Struktur	19
1.7.3	Beschreibung der Struktur und Diskussion	31
2.1	Die Umsetzung von $(OC)_5MeNCCH_3$ mit $CH_3CON(CH_3)_2$, $CH_3COP(C_6H_5)_2$ und $CF_3COP(C_6H_5)_2$ (Me = Cr, W)	34
2.1.1	Darstellung und Eigenschaften	34
2.1.2	Spektren und Bindungsfragen	36

3.1 Die Decarbonylierung von Acetyl- und Trifluoracetyldiphenylphosphin mit $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$..... 49
3.2 Die Umsetzung von Rhodium-tris(triphenylphosphin)chlorid mit Acetyl- bzw. Trifluoracetyldiphenylphosphin..... 49
3.3 Diskussion der Spektren..... 50
3.4 Mechanismus der Decarbonylierung..... 52
EXPERIMENTELLER TEIL..... 54
1 Allgemeine Vorbemerkungen..... 54
1.1 Arbeitsmethodik..... 54
1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen..... 54
1.3 Bemerkungen zu den Analysen..... 56
1.4 Bemerkungen zu den Messungen..... 56
2 Umsetzung der wasserfreien Halogenide $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ mit N,N-Dimethylacetamid und N,N-Diphenylacetamid..... 58
2.1 Darstellung von $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ aus $FeCl_2$ und DMA..... 58
2.1.1 Darstellung von $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ aus $FeCl_3$, Eisen und DMA..... 58
2.2 Dichloro-bis(N,N-dimethylacetamid)-kobalt(II)... 58
2.3 Dichloro-(N,N-dimethylacetamid)-nickel(II)..... 59
2.4 Tris(N,N-dimethylacetamid)-nickel(II)-chlorid... 59
2.5 Dichloro-(N,N-diphenylacetamid)-eisen(II)..... 60
2.6 Dichloro-bis(N,N-diphenylacetamid)-kobalt(II)... 60
3 Darstellung der Komplexe $[Me(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ 61
3.1 Dichloro-bis(acetyldiphenylphosphin)-eisen(II).. 61
3.2 Dichloro-bis(acetyldiphenylphosphin)-kobalt(II). 61
4 Darstellung der Komplexe $(OC)_5Me\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$ (Me = Cr, W)..... 62

4.1 N,N-Dimethylacetamid(pentacarbonyl)chrom..... 62
4.2 N,N-Dimethylacetamid(pentacarbonyl)wolfram..... 62
5 Darstellung der Komplexe $(OC)_5Me\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)R$ (Me = Cr, R = CH_3, CF_3; Me = W, R = CH_3, CF_3) sowie $(OC)_4Cr[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2$..... 63
5.1 Acetyldiphenylphosphin(pentacarbonyl)chrom..... 63
5.2 Acetyldiphenylphosphin(pentacarbonyl)wolfram..... 63
5.3 Pentacarbonyl(trifluoracetyldiphenylphosphin)chrom. 63
5.4 Pentacarbonyl(trifluoracetyldiphenylphosphin)wolfram64
5.5 Bis(acetyldiphenylphosphin)(tetracarbonyl)chrom.... 64
6 Darstellung der Verbindungen $CH_3P(C_6H_5)_2$ und $CF_3P(C_6H_5)_2$..... 65
6.1 Methyldiphenylphosphin..... 65
6.2 Trifluormethyldiphenylphosphin..... 65
ZUSAMMENFASSUNG..... 66
LITERATURVERZEICHNIS..... 70

ÜBERSICHT ÜBER DIE TABELLEN

Tabelle 1. Magnetische Daten der Komplexe $[Co(CH_3CONR_2)_2Cl_2]$ (R = CH_3, C_6H_5) und $[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)Cl_2]$..... 4
Tabelle 2. Magnetische Daten des Komplexes $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$..... 7
Tabelle 3. Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) von CH_3CONR_2 (R = CH_3, C_6H_5), $[Me(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ (Me = Fe, Co), $[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)_nCl_2]$ (n = 1, 3) und $[Co(CH_3CON(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ 9
Tabelle 4. Elektronenspektren (in cm^{-1}) der Verbindung $[Me(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ (Me = Fe, Co) und $[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)_nCl_2]$ (n = 1, 3) sowie $[Co(CH_3CON(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$..... 11

Tabelle 5. Magnetische Daten des Komplexes $[Co(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ 16
Tabelle 6. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von $[Co(DMA)_2Cl_2]$ (R = 0,041)..... 21
Tabelle 7. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren für die in Tabelle 6 angegebene Parameter..... 22
Tabelle 8. Interatomare Abstände in Å und Bindungswinkeln... 23
Tabelle 9. Einige charakteristische Eigenschaften der Komplexe $(OC)_5MeL$ (Me = Cr, W; L = $CH_3CON(CH_3)_2$, $CH_3COP(C_6H_5)_2$ und $CF_3COP(C_6H_5)_2$ und $(OC)_4Cr[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2$..... 35
Tabelle 10. Einige charakteristische Peaks in den Massenspektren von $(OC)_5Me\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$ (Me = Cr, W). 37
Tabelle 11. Einige charakteristische Peaks im Massenspektrum von $(OC)_4Cr[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2$..... 38
Tabelle 12. Chemische Verschiebung der ^{31}P-NMR-Spektren..... 39
Tabelle 13. Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) von $CH_3CON(CH_3)_2$ und der Komplexe $(OC)_5Me\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$ (Me = Cr, W)..... 42
Tabelle 14. Einige charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) von $CH_3COP(C_6H_5)_2$, $CF_3COP(C_6H_5)_2$ und der Komplexe $(OC)_5MeL$ (Me = Cr, W; L = $CH_3COP(C_6H_5)_2$, $CF_3COP(C_6H_5)_2$) sowie $(OC)_4Cr[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2$... 46
Tabelle 15. Charakteristische Peaks in den Massenspektren von $CH_3P(C_6H_5)_2$ und $CF_3P(C_6H_5)_2$..... 51
Tabelle 16. Einige charakteristische IR-Absorptionsfrequenzen von $CF_3P(C_6H_5)_2$ in cm^{-1} 52

EINLEITUNG

Über das komplexchemische Verhalten von N,N-Dimethylacetamid gegenüber Metallen der 3d-Reihe sowie Ruthenium in höheren Oxydationsstufen wurde bereits eingehend in verschiedenen Arbeitskreisen berichtet[1-7]. Hierbei hat sich erwiesen, daß N,N-Dimethylacetamid stets über Sauerstoff an das Koordinationszentrum gebunden ist[5,6]. Eine Ausnahme stellt angeblich der Silberkomplex $[Ag(CH_3CON(CH_3)_2)]NO_3$[6] dar, in dem ein Gleichgewicht zwischen einer Ag-O- und Ag-N-Bindung diskutiert wird. Es stellt sich nun die Frage, inwieweit sich eine Substitution der Methylgruppen im N,N-Dimethylacetamid durch andere organische Reste auf das komplexchemische Verhalten auswirkt. Hierzu werden im ersten Teil der Arbeit Umsetzungen der Acetamid-Liganden $CH_3CON(CH_3)_2$ (DMA), $CF_3CON(CH_3)_2$[7], $CH_3CON(C_6H_5)_2$[8] (DPA) und $CF_3CON(C_6H_5)_2$[7] mit wasserfreien Metallhalogeniden wie $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ beschrieben.

Ersetzt man in den Acetamid-Liganden den Stickstoff durch sein Gruppenhomologes Phosphor, so erhält man Acetylphosphinderivate, z.B. Acetyl-[9] oder Trifluoracetyldiphenylphosphin[7,10-13]. Diese Verbindungen sind prinzipiell ebenfalls in der Lage ein- und zweizähnig zu fungieren. Die Unterschiede zwischen den chemischen Eigenschaften von Stickstoff und Phosphor lassen jedoch im Vergleich zu den Acetamiden ein anderes komplexchemisches Verhalten der Acetyl- bzw. Trifluoracetyldiphenylphosphine erwarten.

Ein anderer Teil der Arbeit befaßt sich deshalb mit Umsetzungen von Acetyl- bzw. Trifluoracetyldiphenylphosphin mit den wasserfreien $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$, die unmittelbar mit den entsprechenden Acetamidkomplexen verglichen werden können.

Im Anschluß daran erhob sich die Frage, welche Bindungsverhältnisse in Acetamid-, Acetyl- und Trifluoracetyldiphenylphosphin-Komplexen vorliegen, in denen die zentralen Metallatome eine niedrige Oxydationsstufe aufweisen. Vor allem erschien von Interesse, inwieweit neben der Ligand-Metall-σ-Bindung auch π-Bindungseffekte vom Metall zum Ligand wirksam werden. Als besonderes günstig für derartige Untersuchungen haben sich Substitutionsreaktionen an den Carbonylen der VI. Nebengruppe erwiesen. Die Umsetzungen von $CH_3COP(C_6H_5)_2$ und $CF_3COP(C_6H_5)_2$ mit Rhodium in niedrigen Oxydationsstufen führten zu einer Decarbonylierung.

Im abschließenden Teil dieser Arbeit wird das komplexchemische Verhalten von $CH_3CON(CH_3)_2$, $CH_3COP(C_6H_5)_2$ und $CF_3COP(C_6H_5)_2$ gegenüber Chrom und Wolfram in der Oxydationsstufe O sowie gegenüber Rhodium der Oxydationsstufe (+I) untersucht.

ALLGEMEINER TEIL

1.1 Umsetzung der wasserfreien Halogenide $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ mit N,N-Dimethyl- und N,N-Diphenylacetamid

Setzt man die paramagnetischen, wasserfreien Metall(II)-chloride $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ mit einem Überschuß des betreffenden substituierten Acetamids um, wobei der Ligand gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert, so findet grundsätzlich bei allen drei Chloriden eine Reaktion statt:

$$MeCl_2 + n\ CH_3CONR_2 \longrightarrow [Me(CH_3CONR_2)_nCl_2] \qquad (1)$$

(Me = Fe, R = CH_3, n = 2; R = C_6H_5, n = 1; Me = Co, R = CH_3, C_6H_5, n = 2; Me = Ni, R = CH_3, n = 1, 3).

Während die Umsetzung von $FeCl_2$ mit N,N-Dimethylacetamid exotherm verläuft, wurde die Reaktionsmischung im Falle von $CoCl_2$ und $NiCl_2$ auf 60° bzw. auf 110°C erwärmt. Nachdem N,N-Diphenylacetamid erst bei 98-100°C schmilzt, müssen die Reaktionen mit diesem Liganden bei obiger Temperatur durchgeführt werden.

$[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ erhält man nach dem Ausfällen mit Äther/n-Pentan (1:1) aus der DMA-Lösung in Form von durchsichtigen violetten Kristallen, die sich thermisch und gegenüber Luftsauerstoff als außerordentlich empfindlich erweisen. Bei dieser Reaktion bildet sich außerdem eine braune Eisen(III)-verbindung[2]. Da sie in Äther schwerer löslich ist als der violette Komplex, kann sie von diesem abgetrennt werden.

Der bereits bekannte[2] tiefblaue Komplex $[Co(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ ist hygroskopisch und löst sich etwas in halogenierten Kohlenwasserstoffen, in Chloroform zeigt er keine Leitfähigkeit.

$NiCl_2$ löst sich beim Erwärmen in DMA mit tiefblauer Farbe, hierbei liegt sicherlich ein sechsfach koordinierter Komplex vor, in dem die sechs DMA-Liganden über Sauerstoff-Atom an das Nickel geknüpft sind[5]. Bei der vorsichtigen Zugabe von wenig Äther fällt eine dunkelgrüne kristalline Substanz aus, der auf Grund der Elementaranalyse die Zusammensetzung $[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)_3Cl_2]$ zukommt. Bei schneller Zugabe von überschüßigem Äther entsteht eine hellgrüne Verbindung mit nur einem Mol DMA/Nickel.

Beide DMA-Komplexe des Nickels müssen im Vakuum vorsichtig behandelt werden, da sie leicht Ligand abspalten. Setzt man die Substanzen längere Zeit dem Hochvakuum aus und erwärmt sie dabei, so bleibt letztlich nur Nickel(II)-chlorid zurück. Mit

Einschrängungen stellt man diese Erscheinung auch bei den DMA-Komplexen des Eisens und Kobalts fest.

Magnetische Messungen (vgl. Tabelle 1) weisen die Verbindungen $[Co(CH_3CONR_2)_2Cl_2]$ (R = CH_3[2], C_6H_5) und $[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)Cl_2]$ als high-spin-Komplexe aus. Die hohen Werte für die Kobaltverbindungen sind auf beträchtliche Bahnmomentanteile zurückzuführen und sprechen für eine tetraedrische Umgebung des Co^{2+}-Ions. Nähere Auskunft hierüber erteilen die Elektronenspektren und eine Röntgenstrukturuntersuchung[14], auf die später eingegangen wird.

Tabelle 1. Magnetische Daten der Komplexe $[Co(CH_3CONR_2)_2Cl_2]$ (R = CH_3, C_6H_5) und $[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)Cl_2]$ bei 295°K

Verbindung	$x_g \cdot 10^{-6}$ [cgs]	$x_{Mol} \cdot 10^{-6}$ [cgs Mol^{-1}]	$x_{Mol}^{korr.} \cdot 10^{-6}$ [cgs Mol^{-1}]	μ_{eff} in B.M.
$[Co(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ [2]		9,075	9,246	4,73
$[Co(CH_3CON(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$	20,1344	11,1215	11,4415	5,218
$[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)Cl_2]$	25,7895	5,5891	5,7021	3,682

Massenspektroskopische Untersuchungen versagen, da die Eisen-, Kobalt- und Nickel-Verbindungen, wie bereits dargelegt, nur den DMA-Liganden abspalten. Auch die ^{1}H-NMR-Spektren führen nur zu sehr begrenzten Aussagen, weil die Signale durch den Paramagnetismus der Zentralionen stark verbreitert sind[6,15].

Der Kobalt-Komplex mit dem N,N-Diphenylacetamid-Liganden, $[Co(CH_3CON(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ zeigt ebenfalls eine tiefblaue Farbe,

schmilzt bei 89-90°C und verhält sich in seinen Eigenschaften weitgehend wie der DMA-Komplex. Bezüglich des Magnetismus vergleiche Tabelle 1.
Grundsätzlich reagiert auch $FeCl_2$ mit N,N-Diphenylacetamid in der Schmelze. Die magnetochemischen Untersuchungen sowie die IR- und Elektronenspektren widersprechen jedoch einer Verbindung der Zusammensetzung $[Fe(DPA)_2Cl_2]$ oder $[Fe(DPA)Cl_2]$; auch die gelbe Farbe steht im Gegensatz zum violetten $[Fe(DMA)_2Cl_2]$. Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurden weitere Untersuchungen durchgeführt (vgl. Abschnitt 1.2).

1.2 Photochemische Darstellung von Dichloro-bis(N,N-dimethylacetamid)-eisen(II)

Auffallenderweise war in der Literatur ein entsprechender DMA-Komplex von Eisen(II) bisher unbekannt. Deshalb lag es nahe auch wasserfreies $FeCl_2$ mit N,N-Dimethylacetamid umzusetzen[16]. Bei Raumtemperatur beobachtet man unter Wärmeentwicklung eine Disproportionierung von Fe(II) gemäß dem Schema

$$3\ Fe^{2+} \rightleftharpoons 2\ Fe^{3+} + Fe \qquad (2)$$

Bestrahlt man jedoch obige Reaktionsmischung bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberlampe (TQ-81, Quarzlampengesellschaft HANAU), so erhält man entsprechend

$$FeCl_2 + 2\ CH_3CON(CH_3)_2 \xrightarrow{DMA} [Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2] \qquad (3)$$

nach dem Aufarbeiten aus der DMA-Lösung durchsichtige, hellviolette Kristalle, welche sich thermisch und vor allem gegenüber Luftsauerstoff als ziemlich empfindliches Dichloro-

bis(N,N-dimethylacetamid)-eisen(II) erweisen. Der DMA-Komplex löst sich in polaren organischen Solvenzien unter Zersetzung und schmilzt, ebenfalls unter Zersetzung, bei 95°C.
Daß zunächst tatsächlich eine Disproportionierung eintritt, konnte eindeutig geklärt werden. Bestrahlt man nämlich eine Mischung aus frisch sublimiertem $FeCl_3$ und metallischem Eisen in DMA drei Stunden bei Raumtemperatur, so entfärbt sich die Lösung unter Bildung von $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$:

$$2\ FeCl_3 + Fe\ \ 6\ CH_3CON(CH_3)_2 \xrightarrow{h\nu} 3\ [Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2] \quad (4)$$

Damit erinnert dieser DMA-Komplex von Eisen(II) an das kürzlich beschriebene Verhalten von Ruthenium(II) gegenüber DMA[3].
Der entsprechende $[Fe(CH_3CON(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$-Komplex läßt sich photochemisch nicht darstellen. Jedoch ist eine Disproportionierung von Fe^{2+} eindeutig festzustellen, da während der Reaktion metallisches Eisen abscheidet und die Schmelze eine gelbe Farbe annimmt (vgl. Gl. 2).
Die in Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen magnetischen Momente sprechen eindeutig für Eisen(II) (high-spin d^6-System). Der Wert für ϑ beträgt $-4°K$[17-19] (vgl. Tabelle 2, Abbildung 1).

Tabelle 2. Magnetische Daten des Komplexes $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$

T in °C	$x_{Mol}^{korr.} \cdot 10^{-6}$ [cgs Mol^{-1}]	$1/x_{Mol}^{korr.} \cdot 10^{-6}$ [cgs Mol^{-1}]	$\mu_{eff.}$ [B.M.]
-196,0	0,0447	22,37	5,247
-170,0	0,0343	29,14	5,318
-145,0	0,0277	36,13	5,324
-134,5	0,0259	38,65	5,354
-124,35	0,024	41,46	5,356
-114,2	0,022	44,15	5,364
-104,0	0,0216	47,03	5,3614
-63,5	0,017	58,45	5,354
-53,4	0,0164	60,886	5,371
-33,2	0,015	66,502	5,371
-23,1	0,014	68,944	5,385
-12,9	0,0139	71,757	5,385
-2,9	0,0136	73,6127	5,418
7,2	0,0130	76,939	5,397
17,3	0,0125	79,966	5,389
27,4	0,0121	82,474	5,474
37,5	0,0118	84,803	5,412
47,5	0,0115	87,1516	5,424
57,6	0,0111	90,1516	5,414

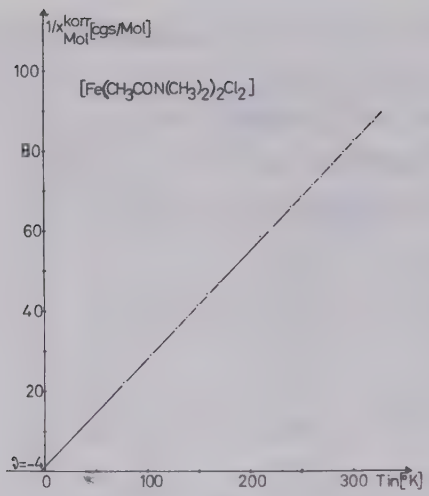


Abbildung 1. $1/x_{Mol}^{korr.}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$

1.3 Diskussion der IR- und Elektronenspektren

Obwohl zumindest im Falle der Eisenverbindung $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ und der Kobaltkomplexe $[Co(CH_3CONR_2)_2Cl_2]$ (R = CH_3, C_6H_5) die gleiche stöchiometrische Bruttozusammensetzung vorliegt, läßt sich zunächst nichts über deren Struktur- bzw. Koordinationsverhältnisse aussagen. Im Prinzip ist sowohl eine tetraedrische als auch eine oktaedrische Umgebung der Zentralionen Fe^{2+} und Co^{2+} möglich. Im IR-Spektrum von $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ beobachtet man zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} zwei starke Banden, welche vorwiegend ν(>C=O)-Valenzschwingungen entsprechen (1620 sst, 1698 sst, fest/KBr). Sicherlich handelt es sich um keine reine Keto-(>C=O)-Valenzschwingung, da sie auch C=N-Anteile besitzt. Nachdem die längerwellige Bande gegenüber der entsprechenden des DMA-Liganden (1665 sst, Lsg./CCl_4) nach niedrigeren

Tabelle 3. Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) von CH_3CONR_2 (R = CH_3, C_6H_5), $[Me(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ (Me = Fe, Co), $[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)_nCl_2]$ (n = 1, 3) und $[Co(CH_3CON(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$

Verbindung	ν(>C=O)	$\nu_{as}(MeCl_2)$	$\nu_s(MeCl_2)$	Phase
$CH_3CON(CH_3)_2$	1665 sst			Lsg/CCl_4
$CH_3CON(C_6H_5)_2$	1685 st			Lsg/CCl_4
$[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$	1620 sst			Fest/KBr
	1698 sst			
		325 st	297 m-st	Nujol
$[Co(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$	1622 sst			Fest/KBr
	1600 sst			
		331 st	306 m-st	Nujol
$[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$	1625 sst			Fest/KBr
		281 st	242 st	Nujol
$[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)_3Cl_2]$	1625 sst			Fest/KBr
		280 st	242 st	Nujol
$[Co(CH_3CON(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$	1613 st			Fest/KBr
	1591 st			
	1571 sst			
		339 st	307 st	Nujol

Frequenzen verschoben ist, sollte DMA über das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe an das zentrale Eisen-Ion gebunden sein. Für eine zweizähnige Verknüpfung auch über Stickstoff ergeben sich keine Anhaltspunkte. Zwei weitere Absorptionen bei 325 (st) bzw. 297 (m-st) cm^{-1} (Nujol) sprechen für $FeCl_2$-Valenzschwingungen. Birchall und Morris[4] schlagen für die ähnlich gebauten Formamid- und Acetamid-Komplexe von $FeCl_2$ eine polymere Anordnung mit Fe-Cl-Fe-Brücken vor, in welchen die Stickstoff-Liganden eine trans-axiale Position besitzen (pseudooktaedrische Umgebung des Eisens). Fe-Cl-Fe-Brücken sind im IR-Spektrum jedoch durch langwellig verschobene, breite Absorptionsbanden charakterisiert.

Das Elektronenspektrum von $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ (in Reflexion gemessen) zeigt keine charakteristischen d⟶d-Banden. Diese sind merkwürdigerweise von intensiven CT-Banden verdeckt. Wesentlich klarer liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Kobaltverbindungen, $[Co(CH_3CONR_2)_2Cl_2]$ (R = CH_3, C_6H_5). So geht aus den IR-Spektren eindeutig hervor, daß der Carbonylsauerstoff an das zentrale Co-Atom koordiniert ist. Man beobachtet nämlich eine langwellige Verschiebung der Keto-(>C=O)-Valenzschwingungen gegenüber dem freien Liganden (vgl. Tabelle 3). Der schon durch die Röntgenstrukturanalyse im Vergleich zum $[CoCl_4]^{2-}$-Anion festgestellte verkürzte Co-Cl-Abstand macht sich auch im IR-Spektrum bemerkbar. Im Vergleich zu ν_3 von $[CoCl_4]^{2-}$ (297 cm^{-1})[20] ist sowohl die asymmetrische als auch die symmetrische $CoCl_2$-Valenzschwingung nach höheren Frequenzen verschoben. Berücksichtigt man noch die Elektronenspektren (vgl. Tabelle 4), die in beiden Fällen durch zwei Banden charakterisiert sind, welche auf Grund

Tabelle 4. Elektronenspektren (in cm^{-1}) der Verbindung
$[Me(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ (Me = Fe, Co) und
$[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)_nCl_2]$ (n = 1, 3) sowie
$[Co(CH_3CON(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ (in Reflexion gemessen).

Verbindung	Wellenzahlen	Zuordnung
$[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$	——	$^5E \rightarrow {}^5T_2$ oder $^5T_2 \rightarrow {}^5E$?
$[Co(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$	——	$^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$
	——	$^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$
	16207	$^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$
$[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)Cl_2]$	6826	$^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$
	12987	$^3A_2(F) \rightarrow {}^1E$
	13888 15625	$^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_1(F)$
	22727	$^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$
$[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)_3Cl_2]$	7272	$^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$
	11834	$^3A_2(F) \rightarrow {}^1E$
	14285 15384	$^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_1(F)$
	——	$^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$
$[Co(CH_3CON(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$	——	$^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$
	——	$^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$
	15625 17241	$^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$

ihrer Lage und Intensität $^4A_2(F) \longrightarrow {}^4T_1(P)$-Übergängen entsprechen, so kann eine tetraedrische Umgebung der Co^{2+}-Ionen als gesichert angesehen werden. Eine Koordination der Acetamid-Liganden DMA und DPA über Stickstoff scheidet damit aus. Die sehr langwellig zu erwartenden Übergänge $^4A_2(F) \longrightarrow {}^4T_2(F)$ und $^4A_2(F) \longrightarrow {}^4T_1(F)$ sind nicht zu beobachten, da sie wegen ihrer geringen Intensität im nahen IR von Oberschwingungen der Liganden überdeckt werden.

Für eine tetraedrische Struktur sprechen auch die magnetischen Daten (vgl. Tabelle 1). Die entgültige Struktur wird durch Röntgenstrukturuntersuchung gezeigt (vgl. Abschnitt 1.7).

Für die Nickelverbindung mit nur einem DMA-Liganden, $[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)Cl_2]$ kommt auf Grund des Elektronenspektrums nur eine oktaedrische Konfiguration in Frage. Die hierfür beobachteten Elektronenübergänge für $^3A_2(F) \longrightarrow {}^3T_2(F)$, $^3A_2(F) \longrightarrow {}^1E$, $^3A_2(F) \longrightarrow {}^3T_1(F)$ und $^3A_2(F) \longrightarrow {}^3T_1(P)$ sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Nachdem aber, auch wenn DMA zweizähnig fungiert, die Zahl der Koordinationspartner für die Koordinationszahl sechs nicht ausreicht, kommt nur eine polymere Struktur in Frage. Wie diese aussieht, bleibt vorderhand jedoch unklar.

Für $[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)_3Cl_2]$ kommt nach dem Elektronenspektrum ebenfalls nur eine oktaedrische Koordination in Frage (vgl. Tabelle 4). Der $^3A_2(F) \longrightarrow {}^3T_1(F)$-Übergang ist infolge Symmetrieerniedrigung gemäß $^3T_1 \longrightarrow {}^3A_2 + {}^3E$ aufgespalten, wie das auch schon bei anderen pseudooktaedrisch konfigurierten Komplexen beobachtet wurde[21]. Obwohl das IR-Spektrum (vgl. Tabelle 3) nur eine Sauerstoff-Verknüpfung des DMA-Liganden mit dem Ni^{2+}-Ion spricht, sollte nach dem Elektronenspektrum

der DMA-Ligand auch über Stickstoff gebunden sein; die Koordinationszahl sechs wäre sonst nicht denkbar. Dem widerspricht allerdings die sp^2-Hybridisierung am Stickstoff des DMA-Liganden[22]. Außerdem müßte in diesem Falle der Nickelkomplex mit drei DMA-Liganden ionogen vorliegen. Dagegen spricht, daß im IR-Spektrum zwischen 280 und 240 cm^{-1} zwei Banden auftreten, die $NiCl_2$-Valenzschwingungen entsprechen. Die im kristallinen Festkörper tatsächlich vorliegende Struktur ist aber noch unbekannt.

In Tabelle 3 sind außerdem die Metall-Halogen-Valenzschwingungen der Eisen- und Kobaltverbindungen zugeordnet. Es erscheinen stets zwei intensive Absorptionen, wobei die kürzerwellige der asymmetrischen, die längerwellige dagegen der symmetrischen $MeCl_2$-Schwingung zugeordnet wird.

1.4 Umsetzung der wasserfreien Halogenide $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ mit substituierten Trifluoracetamiden, CF_3CONR_2 ($R = CH_3$ und C_6H_5)

Im Anschluß an vorstehende Untersuchungen lag es nahe, auch perfluorierte Acetamide auf wasserfreie Metallhalogenide einwirken zu lassen, um den induktiven Effekt der CF_3-Gruppe zu prüfen. Läßt man hierzu $CF_3CON(CH_3)_2$ oder $CF_3CON(C_6H_5)_2$ mit $FeCl_2$, $CoCl_2$ oder $NiCl_2$ reagieren, so stellt man tatsächlich keine Reaktionsprodukte fest, vielmehr erhält man die unveränderten Metallhalogenide zurück. Offensichtlich ist der elektronenziehende Effekt des CF_3-Restes so groß, daß der nucleophile Charakter des Sauerstoffs der Carbonylgruppe oder auch des Stickstoffs der Amidgruppe nicht mehr ausreicht, um an das Koordinationszentrum gebunden zu werden. Die verringerte

Nucleophilie von N,N-Dimethyl- bzw. N,N-Diphenyltrifluoracetamid geht auch aus den IR-Spektren dieser Verbindungen hervor. Die Keto-(>C=O)-Bande absorbiert hier bei 1720 cm^{-1} und ist damit gegenüber ihren nicht fluorierten Vertretern um ca. 40-50 Wellenzahlen kurzwellig verschoben.
Die Untersuchungen haben somit gezeigt, daß in der Reihe
$CH_3CON(CH_3)_2 < CH_3CON(C_6H_5)_2 < CF_3CON(CH_3)_2 < CF_3CON(C_6H_5)_2$
eine zunehmende Erschwerung der Liganden-Addition zu beobachten ist. Dies hängt in erster Linie mit sterischen und induktiven Effekten der C_6H_5- bzw. CF_3-Gruppe zusammen.

1.5 Umsetzung der wasserfreien Halogenide $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ mit Acetyl- bzw. Trifluoracetyldiphenylphosphin

Setzt man die wasserfreien Metall(II)-chloride mit einem Überschuß an Acetyl- bzw. Trifluoracetyldiphenylphosphin in Cyclohexan um, so erfolgt nur mit Acetyldiphenylphosphin eine Reaktion mit Eisen- und Kobaltchlorid. $NiCl_2$ reagiert auch unter energischeren Bedingungen nicht.

$$MeCl_2 + 2\ CH_3COP(C_6H_5)_2 \longrightarrow [Me(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2] \quad (5)$$
(Me = Fe und Co)

Der farblose Komplex $[Fe(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ ist gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit äußerst empfindlich. Es disproportioniert nach kurzer Zeit entsprechend der früher diskutierten Verbindung[15] zu Fe^{3+} und metallischem Eisen (vgl. S. 4).
Auf Grund dieses Sachverhaltes waren auch keine magnetischen Messungen möglich. In polaren Lösungsmitteln löst sich der Komplex unter Zersetzung. Behandelt man ihn mit Äther, so spaltet sich unter Bildung eines entsprechenden Ätheradduktes

Ligand ab, wie aus massenspektroskopischen Untersuchungen eindeutig ersichtlich wurde. Die Massenspektren zeigen, wie bei den Amid-Komplexen, keinen Molekülpeak, da bei höherer Temperatur und im Vakuum Zersetzung eintritt. $CoCl_2$ reagiert innerhalb von 2 Stunden mit einem Überschuß von Acetyldiphenylphosphin quantitativ unter Bildung des dunkelgrünen Komplexes $[Co(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$, welcher bei 110°C unter Zersetzung schmilzt. Dieser ist etwas stabiler als derjenige des Eisens. Indessen liefert das Massenspektrum keinen Molekülpeak, sondern nur Thermolyseprodukte. In polaren Solventien löst sich $[Co(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ unter Zersetzung und gleichzeitiger Farbänderung von grün nach blau. Die magnetischen Messungen (vgl. Tabelle 5) sprechen für ein vierfach koordiniertes Kobaltatom. Der Wert für ϑ beträgt -18°K (vgl. Abbildung 2), da keine Metall-Metall-Wechselwirkungen auftreten[23].

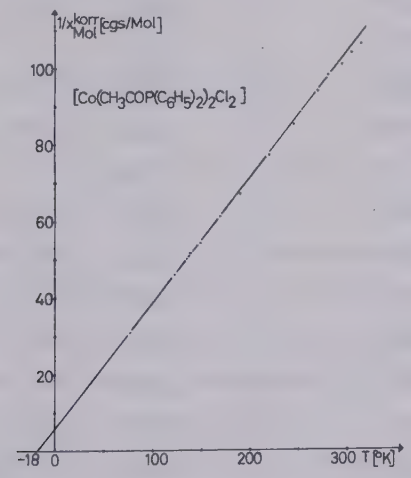


Abbildung 2. $1/x_{Mol}^{korr.}$ in Abhängigkeit von der Temperatur $[Co(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$

Die Umsetzung der wasserfreien Metallhalogenide mit Trifluoracetyldiphenylphosphin im Überschuß bei ca. 50°C waren erfolglos. Bei Temperaturen oberhalb 70°C reagiert der Ligand mit $CoCl_2$ und $FeCl_2$ unter Bildung von grünen Produkten. Jedoch fehlt bei diesen Komplexen im IR-Spektrum die $\nu(>C=O)$-Valenzschwingung. Das Gemisch wurde dünnsichtchromatographisch untersucht und $CF_3P(C_6H_5)_2$ isoliert, sodaß folgendes Reaktionsschema naheliegt:

Tabelle 5. Magnetische Daten des Komplexes $[Co(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$

T in [°C]	$x^{korr.}_{Mol} \cdot 10^{-6}$ [cgs Mol^{-1}]	$1/x^{korr.}_{Mol} \cdot 10^{-6}$ [cgs Mol^{-1}]	$\mu_{eff.}$ [B.M.]
-196	0,0323	30,9	4,470
-150	0,0218	45,8	4,641
-138	0,0199	50,1	4,647
-134,5	0,0194	51,6	4,639
-124	0,0185	54,2	4,697
-104	0,0164	61,0	4,714
-84	0,0149	67,2	4,748
-53,5	0,0129	77,1	4,776
-28	0,01175	85,1	4,805
-3	0,01068	93,7	4,807
7	0,0103	97,3	4,803
22	0,0099	100,7	4,845
32	0,0096	103,9	4,851
42	0,00936	106,8	4,862

$$CF_3COP(C_6H_5)_2 \xrightarrow{70^oC} CF_3P(C_6H_5)_2 + CO \qquad (6)$$

$$2\ CF_3P(C_6H_5)_2 + MeCl_2 \longrightarrow [Me(P(C_6H_5)_2CF_3)_2Cl_2] \qquad (7)$$

(Me = Fe, Co)

Jedoch stimmen die Analysenergebnisse mit den vermuteten Komplexen nicht überein.

1.6 Diskussion der IR- und Elektronenspektren

Obwohl die Eisen- und Kobalt-Komplexe die gleiche stöchiometrische Bruttozusammensetzung besitzen, läßt sich im Falle der Eisen-Verbindung keine Aussage machen über ihre Struktur. In den Elektronenspektren sind die d⟶d-Banden, wie bei den Acetamid-Komplexen, von intensiven CT-Banden verdeckt. Die IR-Spektren zeigen eine kurzwellige Verschiebung der Keto-(>C=O)-Valenzschwingung gegenüber dem freien Liganden $CH_3COP(C_6H_5)_2$, so daß eine Koordination über Sauerstoff nicht in Frage kommt.

Bei dem Komplex $[Co(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ sprechen sowohl die magnetischen Daten (vgl. Abschnitt 1.5), als auch die Elektronenspektren für eine tetraedrische Struktur des Kobalt-Atoms. Hier beobachtet man bei 16950 und 15870 zwei Übergänge die auf Grund ihrer Lage dem $^4A_2(F) \longrightarrow {}^4T_1(F)$-Übergang entsprechen. Wie bei dem analogen Eisen-Komplex und im Gegensatz zu den Acetamid-Komplexen ist die Keto-(>C=O)-Valenzschwingung gegenüber dem freien Liganden kurzwellig verschoben (ν(>C=O) Ligand: 1675 cm^{-1}; ν(>C=O) Kobalt-Komplex: 1694 cm^{-1}), sodaß eine Me-P-Bindung als sicher angenommen werden kann.

1.7 Die Kristallstruktur von Dichloro-bis(N,N-dimethylacetamid)-kobalt(II), $[Co(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$[2)]

1.7.1 Die Darstellung und Vorbereitung der Einkristalle für die Kristallstruktur-Untersuchungen

Zur Darstellung von Einkristallen des sehr hygroskopischen Komplexes $[Co(DMA)_2Cl_2]$ versetzt man eine gesättigte Lösung von wasserfreiem $CoCl_2$ in DMA mit wenig Äther. Um Kristalle geeigneter Größe zu erhalten, wurde die Lösung mit einigen wenigen sehr kleinen Kristallen angeimpft und mehrere Wochen stehen gelassen. Ein auf diesem Wege gebildeter, dunkelblauer, prismatischer Einkristall (0,2 x 0,15 x 0,3 mm^3) mußte sodann in ein Markröhrchen eingebracht werden, um eine Zersetzung desselben während der kristallographischen Untersuchungen zu vermeiden. Messungen mit dem Zweikreisreflexionsgoniometer ergaben eindeutig rhombische Symmetrie. Zur Bestimmung der Raumgruppe wurden mehrere Weissenberg- sowie Präzessionsaufnahmen hergestellt. Die Raumgruppe ergab sich zu $P2_12_12_1$ mit den Gitterkonstanten a_o = 7,962(2) Å, b_o = 9,910(2) Å und c_o = 17,816(3) Å, welche mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers (AED) erhalten wurden (MoKα-Strahlung). Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten, die röntgenographische Dichte beträgt D_r = 1,43 gcm^{-3}. Auch die Intensitätsmessungen zur Strukturbestimmung wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Man verwendet monochromatische Mo-Strahlung (Graphitmonochromator). Es wurden sämtliche Reflexe bis ϑ = 25° gemessen, was in diesem Falle 1450 symmetrieunabhängigen Reflexen entspricht. Eine Absorptionskorrektur der Daten wurde nicht durchgeführt.

1.7.2 Lösung der Struktur

Zur Lösung der Struktur wurde mit den 1450 gemessenen Intensitäten die Patterson-Funktion berechnet, zugespitzt wurde mit $\bar{B} = 6$. Drei Harkerschnitte mit der Höhe 1/2 (1/2, 1/2 $\pm$ 2y, $\pm$2z; $\pm$2x, 1/2, 1/2 $\pm$ 2z; 1/2 $\pm$ 2x, $\pm$2y, 1/2) bestätigen die Raumgruppe $P2_12_12_1$. Allgemeine Punktlage: xyz; 1/2 + x, 1/2 - y, -z; -x, 1/2 + y, 1/2 - z; 1/2 - x, -y, 1/2 + z; das Kobaltatom kann in den drei Harkerschnitten leicht gefunden werden, die Chloratome werden über Co-Cl-Nichtharkermaxima lokalisiert.

Nichtharkermaxima der Raumgruppe

$P2_12_12_1$: u,v,w: 1/2 $\pm$ u, 1/2 $\pm$ v', $\pm$w';
$\pm$u', 1/2 $\pm$ v, 1/2 $\pm$ w'; 1/2 $\pm$ u', $\pm$v', 1/2 $\pm$ w;
$u = x_2 - x_1$, $v = y_2 - y_1$, $w = z_2 - z_1$;
$u' = x_2 + x_1$, $v' = y_2 + y_1$, $w' = z_2 + z_1$.

Eine Fourier-Synthese nach vorangegangener Strukturfaktorrechnung (R = 0,30) ergibt die vermutlichen Sauerstofflagen, deren Koordinaten eindeutig über die Patterson-Funktion bestätigt werden. Die nächste Fouriersynthese läßt dann das vollständige Strukturbild erkennen.

1.7.3 Verfeinerung der Struktur

Die aus der Fouriersynthese erhaltenen Parameter wurden zuerst mit einem "Full-Matrix-Least-Squares-Programm" verfeinert, woraus sich der R-Wert mit dem allgemeinen Temperaturfaktor zu 0,16 ergab. Die weitere Verfeinerung wurde mit einem von Burzlaff und Gomm[24] erstellten "Block-Least-Squares-Programm" durchgeführt. Der R-Wert mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren betrug jetzt R = 0,098. Der End-R-Wert der Verfeinerung mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren ergab sich

schließlich zu R = 0,041. Da die Lage der Wasserstoffatome für die Struktur nicht von Interesse ist, wurde auf ihre Lokalisierung verzichtet. Die einzelnen Strukturparameter sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Die berechneten und gemessenen Strukturfaktoren sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 6. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von

$[Co(DMA)_2Cl_2]$ (R = 0,041)

Atom	xyz	βik		
Co	0.0645±1	0.0166±1	0.0000±0	0.0002±0
	0.0997±0	±	0.0068±0	0.0000±0
	0.1281±0			0.0024±0
Cl^1	0.3147±2	0.0217±3	0.0037±2	-0.0029±1
	0.0707±2		0.0126±2	-0.0010±0
	0.1830±1			0.0045±0
Cl^2	0.0218±2	0.0262±3	-0.0005±2	0.0003±1
	-0.0464±1		0.0095±1	-0.0014±0
	0.0342±1			0.0030±0
O^1	0.1134±6	0.0210±8	0.0008±6	0.0024±3
	0.6049±4		0.0099±4	0.0005±2
	0.2954±2			0.0040±1
O^2	0.0240±6	0.0215±8	-0.0002±5	0.0001±3
	0.2889±4		0.0075±4	0.0000±2
	0.1004±2			0.0035±1
N^1	0.2975±6	0.0156±8	-0.0017±7	0.0007±3
	0.5513±6		0.0126±6	0.0000±2
	0.2073±2			0.0032±1
N^2	-0.0070±7	0.0193±9	0.0006±6	-0.0010±3
	0.4886±5		0.0074±5	0.0008±2
	0.0448±3			0.0042±1
C^1	0.1992±7	0.0162±9	0.0000±7	0.0005±3
	0.5162±6		0.0090±6	-0.0004±2
	0.2636±3			0.0024±1
C^2	0.1845±14	0.0402±23	0.0027±13	0.0042±6
	0.3700±7		0.0117±8	0.0000±3
	0.2865±4			0.0033±2
C^3	0.4046±9	0.0187±12	-0.0010±11	0.0007±4
	0.4528±9		0.0190±11	-0.0024±4
	0.1663±4			0.0035±2
C^4	0.3187±13	0.0284±18	-0.0049±13	0.0044±8
	0.6919±9		0.0151±10	0.0031±5
	0.1853±5			0.0068±4
C^5	0.0484±7	0.0131±8	-0.0011±6	-0.0008±3
	0.3626±5		0.0078±5	0.0003±2
	0.0439±3			0.0034±1
C^6	0.3578±10	0.0263±15	0.0010±10	-0.0044±6
	0.6908±8		0.0122±8	0.0002±3
	0.4766±4			0.0046±2
C^7	0.4764±12	0.0366±21	-0.0016±11	0.0010±6
	0.4165±7		0.0083±7	-0.0018±3
	0.4821±4			0.0046±2
C^8	0.1047±10	0.0256±15	-0.0056±10	0.0012±5
	0.0385±7		0.0117±7	0.0017±3
	0.3915±4			0.0041±2

Tabelle 7. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren für die in Tabelle 6 angegebene Parameter

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	0	4	287	269	2	0	20	258	241	5	0	10	1097	1094
0	0	6	1787	1606	3	0	1	1785	1827	5	0	11	349	358
0	0	8	352	318	3	0	2	1599	1596	5	0	12	55	25
0	0	10	282	270	3	0	3	1749	1708	5	0	13	363	330
0	0	12	2040	2093	3	0	4	776	731	5	0	14	452	446
0	0	14	769	767	3	0	5	55	47	5	0	16	119	107
0	0	16	312	287	3	0	6	1714	1692	5	0	17	433	405
0	0	18	380	360	3	0	7	1473	1463	6	0	0	121	96
0	0	20	397	429	3	0	8	795	789	6	0	1	758	751
1	0	1	2417	2601	3	0	9	461	402	6	0	2	160	186
1	0	2	2159	2260	3	0	10	1151	1137	6	0	3	55	33
1	0	3	3398	3618	3	0	11	679	644	6	0	4	885	880
1	0	4	1751	1565	3	0	12	417	458	6	0	5	673	670
1	0	5	757	807	3	0	13	164	158	6	0	6	153	139
1	0	6	388	302	3	0	14	408	413	6	0	7	571	539
1	0	7	1252	1142	3	0	15	450	486	6	0	8	705	704
1	0	8	760	782	3	0	16	55	85	6	0	9	162	193
1	0	9	1975	1893	3	0	17	55	20	6	0	10	107	105
1	0	10	431	441	3	0	18	346	339	6	0	11	459	434
1	0	11	1412	1423	3	0	19	140	126	6	0	12	289	322
1	0	12	411	396	3	0	20	216	212	6	0	13	266	253
1	0	13	1005	1033	4	0	0	612	572	6	0	14	331	333
1	0	14	657	619	4	0	1	2128	2130	6	0	15	55	20
1	0	15	487	516	4	0	2	1107	1122	6	0	16	247	247
1	0	16	55	13	4	0	3	1703	1710	7	0	1	271	227
1	0	17	55	63	4	0	4	653	578	7	0	2	649	659
1	0	18	223	242	4	0	5	162	201	7	0	3	347	328
1	0	19	207	191	4	0	6	272	259	7	0	4	55	85
1	0	20	156	164	4	0	7	378	377	7	0	5	454	437
1	0	21	447	427	4	0	8	55	66	7	0	6	216	187
2	0	0	2719	2809	4	0	9	461	458	7	0	7	523	517
2	0	1	913	989	4	0	10	221	238	7	0	8	55	72
2	0	2	3773	3949	4	0	11	696	686	7	0	9	524	516
2	0	3	2456	2188	4	0	12	328	317	7	0	10	55	109
2	0	4	1220	1205	4	0	13	811	800	7	0	11	55	51
2	0	5	2218	2305	4	0	14	307	293	7	0	12	294	279
2	0	6	253	245	4	0	15	341	319	7	0	13	263	244
2	0	7	1885	1928	4	0	16	196	177	8	0	0	587	584
2	0	8	1478	1531	4	0	17	189	175	8	0	1	244	263
2	0	9	519	493	4	0	18	106	130	8	0	2	326	317
2	0	10	950	937	4	0	19	468	462	8	0	3	55	73
2	0	11	1217	1249	5	0	1	812	812	8	0	4	372	386
2	0	12	1249	1255	5	0	2	1315	1294	8	0	5	173	143
2	0	13	333	330	5	0	3	377	350	8	0	8	211	210

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	14	388	389	5	0	4	496	516	8	0	9	55	80
2	0	15	365	353	5	0	5	1092	1066	8	0	10	55	3
2	0	16	55	113	5	0	6	551	572	8	0	11	55	40
2	0	17	55	36	5	0	7	143	122	9	0	1	55	100
2	0	18	162	169	5	0	8	205	196	9	0	2	208	198
2	0	19	346	353	5	0	9	500	499	9	0	3	182	172
9	0	4	239	250	2	1	4	1124	1037	4	1	13	139	140
9	0	5	200	158	2	1	5	1396	1328	4	1	14	218	215
9	0	6	55	63	2	1	6	769	721	4	1	15	449	458
0	1	1	1938	2018	2	1	7	785	750	4	1	16	361	375
0	1	2	2250	2446	2	1	8	1112	1153	4	1	17	377	376
0	1	3	1259	1451	2	1	9	1357	1376	4	1	18	55	71
0	1	4	890	1039	2	1	10	1443	1442	5	1	0	933	897
0	1	5	1312	1168	2	1	11	636	606	5	1	1	615	628
0	1	6	513	331	2	1	12	543	562	5	1	2	294	282
0	1	7	858	825	2	1	13	477	460	5	1	3	975	995
0	1	8	915	864	2	1	14	335	340	5	1	4	567	574
0	1	9	427	459	2	1	15	264	273	5	1	5	284	281
0	1	10	1675	1683	2	1	16	414	396	5	1	6	55	23
0	1	11	245	256	2	1	17	205	187	5	1	7	488	450
0	1	12	308	338	2	1	18	55	77	5	1	8	682	707
0	1	13	432	445	2	1	19	92	93	5	1	9	394	408
0	1	14	543	564	3	1	0	1313	1342	5	1	10	254	255
0	1	15	314	320	3	1	1	1019	1012	5	1	11	410	415
0	1	16	252	249	3	1	2	1010	979	5	1	12	677	688
0	1	17	259	273	3	1	3	1090	1112	5	1	13	267	260
0	1	18	633	611	3	1	4	1190	1221	5	1	14	257	256
0	1	19	256	271	3	1	5	872	828	5	1	15	326	334
0	1	20	462	457	3	1	6	582	572	5	1	16	201	210
0	1	21	55	5	3	1	7	1153	1133	5	1	17	261	265
1	1	0	55	57	3	1	8	1444	1429	6	1	0	483	477
1	1	1	1086	1176	3	1	9	713	716	6	1	1	282	284
1	1	2	2029	2084	3	1	10	370	370	6	1	2	270	241
1	1	3	1832	1645	3	1	11	198	188	6	1	3	429	429
1	1	4	2025	1908	3	1	12	869	876	6	1	4	441	444
1	1	5	742	674	3	1	13	638	630	6	1	5	134	152
1	1	6	1405	1411	3	1	14	123	112	6	1	6	600	598
1	1	7	955	946	3	1	15	254	235	6	1	7	185	189
1	1	8	616	548	3	1	16	304	319	6	1	8	282	300
1	1	9	753	705	3	1	17	183	176	6	1	9	417	424
1	1	10	764	751	3	1	18	183	188	6	1	10	429	398
1	1	11	1252	1286	3	1	19	387	368	6	1	11	486	485
1	1	12	153	150	3	1	20	248	250	6	1	12	333	353
1	1	13	521	482	4	1	0	979	921	6	1	13	326	328
1	1	14	653	646	4	1	1	1652	1668	6	1	14	362	360
1	1	15	357	383	4	1	2	82	92	6	1	15	169	168
1	1	16	459	480	4	1	3	770	756	6	1	16	221	204
1	1	17	155	160	4	1	4	1264	1244	7	1	0	428	438
1	1	18	219	231	4	1	5	1113	1086	7	1	1	405	396
1	1	19	453	431	4	1	6	55	57	7	1	2	353	330
1	1	20	209	190	4	1	7	157	150	7	1	3	439	435
1	1	21	254	239	4	1	8	651	670	7	1	4	113	139

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	1	0	1495	1313	4	1	9	804	800	7	1	5	299	296
2	1	1	864	868	4	1	10	271	262	7	1	6	406	394
2	1	2	843	859	4	1	11	328	361	7	1	7	311	288
2	1	3	2522	2371	4	1	12	397	409	7	1	8	232	239
7	1	9	251	246	1	2	8	1970	1926	3	2	18	162	156
7	1	10	319	310	1	2	9	1412	1350	3	2	19	388	386
7	1	11	319	311	1	2	10	230	184	4	2	0	476	476
7	1	12	133	119	1	2	11	605	588	4	2	1	746	758
7	1	13	55	44	1	2	12	674	674	4	2	2	1684	1678
7	1	14	183	175	1	2	13	476	467	4	2	3	547	554
8	1	0	55	46	1	2	14	720	705	4	2	4	1489	1483
8	1	1	207	213	1	2	15	425	435	4	2	5	654	628
8	1	2	452	431	1	2	16	776	783	4	2	6	1207	1222
8	1	3	190	158	1	2	17	169	188	4	2	7	399	418
8	1	4	130	147	1	2	18	55	89	4	2	8	222	212
8	1	5	280	268	1	2	19	236	239	4	2	9	248	246
8	1	6	342	336	1	2	20	316	302	4	2	10	437	419
8	1	7	219	201	2	2	2	1939	2010	4	2	11	456	453
8	1	8	55	24	2	2	3	681	696	4	2	12	394	398
8	1	9	55	79	2	2	4	705	680	4	2	13	232	235
8	1	11	212	161	2	2	5	1617	1592	4	2	14	702	634
9	1	0	55	50	2	2	6	2045	2034	4	2	15	106	97
9	1	1	94	110	2	2	7	1888	1870	4	2	16	170	161
9	1	2	89	138	2	2	8	412	396	4	2	17	55	55
9	1	3	55	76	2	2	9	575	540	4	2	18	571	573
9	1	4	228	218	2	2	10	1270	1285	5	2	0	1395	1603
9	1	5	245	249	2	2	11	466	477	5	2	1	458	472
0	2	0	4190	4440	2	2	12	855	841	5	2	2	505	498
0	2	1	2923	3069	2	2	13	855	866	5	2	3	617	598
0	2	2	164	234	2	2	14	352	364	5	2	4	410	395
0	2	5	2982	2958	2	2	15	250	249	5	2	5	824	816
0	2	6	840	837	2	2	16	255	263	5	2	6	335	353
0	2	7	1036	953	2	2	17	366	375	5	2	7	753	755
0	2	8	183	135	2	2	18	378	368	5	2	8	178	178
0	2	9	55	27	2	2	19	279	270	5	2	9	809	806
0	2	10	592	544	2	2	20	184	178	5	2	10	396	387
0	2	11	691	666	3	2	0	1001	981	5	2	11	464	483
0	2	12	887	852	3	2	1	403	452	5	2	12	470	440
0	2	13	846	825	3	2	2	1008	1019	5	2	13	208	169
0	2	14	453	418	3	2	3	603	641	5	2	14	205	210
0	2	15	477	516	3	2	4	493	483	5	2	15	523	520
0	2	16	55	70	3	2	5	1551	1543	5	2	16	148	145
0	2	17	923	891	3	2	6	816	808	5	2	17	150	157
0	2	18	193	196	3	2	7	1949	1911	6	2	0	55	62
0	2	19	284	279	3	2	8	665	674	6	2	1	381	362
0	2	20	210	221	3	2	9	716	704	6	2	2	267	279
1	2	0	855	714	3	2	10	553	537	6	2	3	582	566
1	2	1	676	704	3	2	11	765	775	6	2	4	502	483
1	2	2	1069	1220	3	2	12	215	257	6	2	5	216	205
1	2	3	2393	2276	3	2	13	188	174	6	2	6	761	751
1	2	4	2257	2302	3	2	14	222	192	6	2	7	640	639
1	2	5	1233	1178	3	2	15	563	575	6	2	8	352	356

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	2	6	531	477	3	2	16	400	397	6	2	9	533	513
1	2	7	661	589	3	2	17	321	313	6	2	10	327	327
6	2	11	374	383	0	3	15	954	958	3	3	3	1094	1114
6	2	12	209	185	0	3	16	268	286	3	3	4	1169	1190
6	2	13	411	423	0	3	17	668	667	3	3	5	1106	1123
6	2	14	282	280	0	3	18	91	79	3	3	6	680	644
6	2	15	55	41	0	3	19	507	498	3	3	7	937	946
6	2	16	161	165	0	3	20	267	259	3	3	8	279	284
7	2	0	539	531	1	3	1	1583	1401	3	3	9	1067	1075
7	2	1	109	111	1	3	2	816	882	3	3	10	271	272
7	2	2	171	175	1	3	3	1439	1356	3	3	11	341	344
7	2	3	569	560	1	3	4	344	425	3	3	12	78	57
7	2	4	569	544	1	3	5	1327	1277	3	3	13	609	597
7	2	5	306	301	1	3	6	1443	1461	3	3	14	328	345
7	2	6	128	123	1	3	7	355	345	3	3	15	266	262
7	2	7	423	412	1	3	8	550	535	3	3	16	259	258
7	2	8	545	539	1	3	9	259	301	3	3	17	356	370
7	2	9	118	130	1	3	10	1313	1289	3	3	18	378	391
7	2	10	197	196	1	3	11	202	188	3	3	19	231	239
7	2	11	159	158	1	3	12	621	601	4	3	0	1317	1329
7	2	12	273	266	1	3	13	55	65	4	3	1	661	662
7	2	13	109	82	1	3	14	853	823	4	3	2	628	652
8	2	0	208	198	1	3	15	677	683	4	3	3	148	160
8	2	1	414	405	1	3	16	486	516	4	3	4	1465	1443
8	2	2	278	261	1	3	17	379	387	4	3	5	653	660
8	2	3	198	203	1	3	18	506	510	4	3	6	483	466
8	2	4	155	145	1	3	19	160	161	4	3	7	501	496
8	2	5	415	398	1	3	20	55	41	4	3	8	690	671
8	2	6	55	22	2	3	0	236	169	4	3	9	55	29
8	2	7	127	143	2	3	1	440	397	4	3	10	295	291
8	2	8	217	199	2	3	2	440	457	4	3	11	106	122
8	2	9	211	174	2	3	3	1072	1115	4	3	12	449	455
8	2	10	55	59	2	3	4	1600	1578	4	3	13	448	449
9	2	0	55	96	2	3	5	1007	1025	4	3	14	153	165
9	2	1	210	199	2	3	6	946	906	4	3	15	142	143
9	2	2	55	121	2	3	7	547	597	4	3	16	728	734
9	2	4	279	254	2	3	8	1493	1547	4	3	17	191	192
9	2	5	148	109	2	3	9	739	733	4	3	18	134	143
0	3	1	275	361	2	3	10	357	350	5	3	0	111	110
0	3	2	651	512	2	3	11	845	849	5	3	1	460	459
0	3	3	3938	3772	2	3	12	832	839	5	3	2	845	877
0	3	4	597	551	2	3	13	143	137	5	3	3	431	439
0	3	5	199	222	2	3	14	518	514	5	3	4	398	389
0	3	6	686	707	2	3	15	745	758	5	3	5	662	650
0	3	7	1061	1013	2	3	16	330	331	5	3	6	154	150
0	3	8	273	273	2	3	17	373	354	5	3	7	611	613
0	3	9	55	74	2	3	18	317	319	5	3	8	315	290
0	3	10	348	350	2	3	19	55	72	5	3	9	614	650
0	3	11	387	350	2	3	20	167	159	5	3	10	253	249
0	3	12	372	335	3	3	0	338	332	5	3	11	323	317
0	3	13	395	355	3	3	1	895	893	5	3	12	208	219
0	3	14	391	416	3	3	2	781	779	5	3	13	543	542

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
5	3	14	340	348	0	4	8	714	679	2	4	18	143	149
5	3	15	93	138	0	4	9	825	821	2	4	19	290	285
5	3	16	185	171	0	4	10	150	119	3	4	0	335	317
5	3	17	338	324	0	4	11	309	323	3	4	1	317	302
6	3	0	245	246	0	4	12	819	811	3	4	2	1305	1339
6	3	1	584	561	0	4	13	545	591	3	4	3	55	92
6	3	2	382	378	0	4	14	526	504	3	4	4	892	889
6	3	3	242	232	0	4	15	371	392	3	4	5	1175	1124
6	3	4	461	437	0	4	16	615	612	3	4	6	937	1029
6	3	5	520	506	0	4	17	409	405	3	4	7	898	908
6	3	6	203	202	0	4	18	55	59	3	4	8	255	241
6	3	7	470	458	0	4	19	116	167	3	4	9	424	412
6	3	8	382	386	1	4	0	1335	1204	3	4	10	808	789
6	3	9	397	371	1	4	1	1243	1180	3	4	11	528	535
6	3	10	123	108	1	4	2	594	622	3	4	12	227	223
6	3	11	499	510	1	4	3	627	658	3	4	13	123	93
6	3	12	321	333	1	4	4	1658	1605	3	4	14	636	626
6	3	13	55	112	1	4	5	1403	1342	3	4	15	350	359
6	3	14	280	279	1	4	6	956	866	3	4	16	366	369
7	3	1	286	307	1	4	7	740	718	3	4	17	244	225
7	3	2	575	546	1	4	8	1217	1236	3	4	18	268	263
7	3	3	167	140	1	4	9	401	395	4	4	0	693	656
7	3	4	55	102	1	4	10	517	492	4	4	1	813	786
7	3	5	285	278	1	4	11	302	297	4	4	2	1125	1138
7	3	6	457	436	1	4	12	167	183	4	4	3	742	747
7	3	7	218	234	1	4	13	958	964	4	4	4	767	774
7	3	8	211	179	1	4	14	393	383	4	4	5	582	583
7	3	9	117	137	1	4	15	356	318	4	4	6	470	444
7	3	10	448	443	1	4	16	440	436	4	4	7	782	779
7	3	11	55	55	1	4	17	360	359	4	4	8	195	188
7	3	12	187	142	1	4	18	310	316	4	4	9	369	379
8	3	1	390	395	1	4	19	213	206	4	4	10	100	116
8	3	2	97	111	2	4	0	447	464	4	4	11	466	478
8	3	3	335	330	2	4	1	754	736	4	4	12	175	178
8	3	4	55	43	2	4	2	570	520	4	4	13	294	308
8	3	5	205	189	2	4	3	725	754	4	4	14	369	349
8	3	6	185	196	2	4	4	683	718	4	4	15	384	396
8	3	7	269	270	2	4	5	1537	1475	4	4	16	55	95
8	3	8	55	62	2	4	6	1146	1313	4	4	17	177	181
8	3	9	55	91	2	4	7	1661	1830	5	4	0	1080	1083
9	3	1	217	188	2	4	8	916	859	5	4	1	557	559
9	3	2	208	192	2	4	9	348	324	5	4	2	629	629
0	4	0	1251	1163	2	4	10	311	284	5	4	3	560	544
0	4	1	2141	2130	2	4	11	630	638	5	4	4	55	58
0	4	2	772	795	2	4	12	529	534	5	4	5	530	515
0	4	3	286	182	2	4	13	403	400	5	4	6	592	599
0	4	4	1292	1284	2	4	14	385	375	5	4	7	207	180
0	4	5	1817	1782	2	4	15	253	253	5	4	8	238	258
0	4	6	678	609	2	4	16	476	465	5	4	9	575	567
0	4	7	1629	1560	2	4	17	275	276	5	4	10	465	482
5	4	11	247	246	0	5	12	149	147	3	5	3	809	879
5	4	12	453	451	0	5	13	369	424	3	5	4	1404	1496

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
5	4	13	55	71	0	5	14	917	925	3	5	5	515	510
5	4	14	445	446	0	5	15	226	221	3	5	6	527	526
5	4	15	341	334	0	5	16	133	122	3	5	7	416	403
5	4	16	55	78	0	5	17	393	380	3	5	8	1029	1029
6	4	0	606	597	0	5	18	293	293	3	5	9	171	184
6	4	1	287	297	0	5	19	55	14	3	5	10	647	662
6	4	2	232	224	1	5	0	1185	1173	3	5	11	55	80
6	4	3	477	470	1	5	1	1360	1388	3	5	12	584	590
6	4	4	318	326	1	5	2	603	662	3	5	13	200	193
6	4	6	598	591	1	5	3	1238	1219	3	5	14	157	163
6	4	7	131	157	1	5	4	672	664	3	5	15	55	110
6	4	8	360	355	1	5	5	1420	1424	3	5	16	341	332
6	4	9	445	469	1	5	6	670	697	3	5	17	225	253
6	4	10	202	198	1	5	7	599	630	3	5	18	239	225
6	4	11	410	419	1	5	8	849	833	4	5	0	55	22
6	4	12	398	381	1	5	9	866	841	4	5	1	1057	1091
6	4	13	213	245	1	5	10	231	205	4	5	2	535	549
6	4	14	55	64	1	5	11	842	846	4	5	3	775	800
7	4	0	250	256	1	5	12	325	298	4	5	4	567	572
7	4	1	375	371	1	5	13	584	597	4	5	5	1113	1093
7	4	2	215	217	1	5	14	158	175	4	5	6	55	54
7	4	3	585	585	1	5	15	538	543	4	5	7	312	288
7	4	4	315	295	1	5	16	385	380	4	5	8	101	101
7	4	5	229	222	1	5	17	168	177	4	5	9	411	413
7	4	6	55	27	1	5	18	153	145	4	5	10	275	278
7	4	7	55	40	1	5	19	168	166	4	5	11	513	498
7	4	8	281	294	2	5	0	650	744	4	5	12	273	269
7	4	9	288	280	2	5	1	824	874	4	5	13	333	314
7	4	10	280	261	2	5	2	1154	1178	4	5	14	55	47
7	4	11	271	260	2	5	3	955	966	4	5	15	309	317
8	4	0	398	377	2	5	4	588	634	4	5	16	216	216
8	4	1	339	326	2	5	5	858	876	4	5	17	376	368
8	4	2	126	151	2	5	6	1080	1080	5	5	0	592	558
8	4	4	318	302	2	5	7	1129	1124	5	5	1	344	341
8	4	6	55	63	2	5	8	352	358	5	5	2	109	101
8	4	7	92	103	2	5	9	930	915	5	5	3	562	566
8	4	8	321	308	2	5	10	920	945	5	5	4	903	897
0	5	1	867	845	2	5	11	217	233	5	5	5	293	294
0	5	2	3066	2919	2	5	12	236	241	5	5	6	281	287
0	5	3	1574	1527	2	5	13	609	614	5	5	7	442	456
0	5	4	824	734	2	5	14	396	398	5	5	8	772	767
0	5	5	55	41	2	5	15	327	330	5	5	9	242	222
0	5	6	1012	1035	2	5	16	55	28	5	5	10	55	73
0	5	7	55	61	2	5	17	288	283	5	5	11	149	127
0	5	8	97	85	2	5	18	184	199	5	5	12	480	474
0	5	9	121	121	3	5	0	821	858	5	5	13	149	148
0	5	10	744	730	3	5	1	509	517	5	5	14	150	162
0	5	11	697	662	3	5	2	252	253	5	5	15	178	182

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	5	0	421	401	0	6	18	123	146	3	6	12	274	278
6	5	1	427	418	1	6	0	1723	1750	3	6	13	301	304
6	5	2	319	306	1	6	1	655	663	3	6	14	391	402
6	5	3	364	359	1	6	2	940	956	3	6	15	226	243
6	5	4	160	168	1	6	3	596	603	3	6	16	208	204
6	5	5	243	226	1	6	4	507	506	3	6	17	85	91
6	5	6	522	518	1	6	5	1032	1000	4	6	1	702	712
6	5	7	397	393	1	6	6	249	244	4	6	2	400	398
6	5	8	159	136	1	6	7	877	888	4	6	3	884	884
6	5	9	297	290	1	6	8	449	422	4	6	4	523	531
6	5	10	463	477	1	6	9	554	569	4	6	5	438	424
6	5	11	222	242	1	6	10	191	179	4	6	6	805	799
6	5	12	213	202	1	6	11	492	493	4	6	7	542	528
6	5	13	143	153	1	6	12	721	704	4	6	8	242	232
7	5	0	369	383	1	6	13	571	585	4	6	9	344	348
7	5	1	187	196	1	6	14	257	269	4	6	10	496	511
7	5	2	225	235	1	6	15	167	173	4	6	11	283	293
7	5	3	366	360	1	6	16	86	67	4	6	12	55	27
7	5	4	200	188	1	6	17	251	236	4	6	13	383	397
7	5	5	359	357	1	6	18	365	367	4	6	14	167	133
7	5	6	55	62	2	6	0	560	596	4	6	15	334	326
7	5	7	377	367	2	6	1	1112	1264	5	6	0	396	405
7	5	8	55	35	2	6	2	703	798	5	6	1	673	689
7	5	9	244	246	2	6	3	542	533	5	6	2	484	481
7	5	10	125	156	2	6	4	527	543	5	6	3	311	327
7	5	11	233	225	2	6	5	833	834	5	6	4	142	117
8	5	0	151	146	2	6	6	412	435	5	6	5	246	239
8	5	1	55	68	2	6	7	637	639	5	6	6	495	514
8	5	2	361	352	2	6	8	932	928	5	6	7	259	259
8	5	3	104	95	2	6	9	542	572	5	6	8	323	292
8	5	4	169	145	2	6	10	453	458	5	6	9	180	189
8	5	5	55	78	2	6	11	853	870	5	6	10	394	388
8	5	6	298	283	2	6	12	311	323	5	6	11	208	225
0	6	0	1625	1675	2	6	13	55	46	5	6	12	164	151
0	6	1	247	274	2	6	14	281	283	5	6	13	233	221
0	6	2	523	490	2	6	15	262	260	5	6	14	425	416
0	6	3	1431	1347	2	6	16	171	151	6	6	0	304	304
0	6	4	1193	1181	2	6	17	117	119	6	6	1	348	351
0	6	5	231	264	3	6	0	556	559	6	6	2	461	469
0	6	6	613	619	3	6	1	929	984	6	6	3	138	151
0	6	7	206	173	3	6	2	899	924	6	6	4	318	324
0	6	8	410	432	3	6	3	582	580	6	6	5	380	387
0	6	9	979	949	3	6	4	248	229	6	6	7	251	243
0	6	10	249	255	3	6	5	506	591	6	6	8	347	354
0	6	11	368	366	3	6	6	1004	1006	6	6	10	211	220
0	6	12	590	572	3	6	7	519	523	6	6	11	258	255
0	6	13	132	122	3	6	8	528	538	6	6	12	303	286
0	6	14	55	52	3	6	9	246	236	7	6	1	162	167
0	6	16	450	458	3	6	10	565	550	7	6	2	312	308
0	6	17	55	46	3	6	11	160	167	7	6	3	307	313

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
7	6	4	309	328	2	7	8	714	715	5	7	12	281	291
7	6	5	271	271	2	7	9	493	489	6	7	0	585	581
7	6	6	55	53	2	7	10	686	683	6	7	1	204	198
7	6	7	201	189	2	7	11	577	604	6	7	2	108	59
7	6	8	55	115	2	7	12	425	426	6	7	3	262	252
7	6	9	293	276	2	7	13	417	421	6	7	4	164	160
8	6	0	331	317	2	7	14	188	177	6	7	5	318	306
8	6	1	55	47	2	7	16	218	216	6	7	6	225	227
8	6	2	55	26	3	7	0	180	159	6	7	7	209	219
8	6	3	111	142	3	7	1	529	526	6	7	8	265	258
0	7	1	1163	1182	3	7	2	455	446	6	7	9	336	346
0	7	2	665	654	3	7	3	736	739	7	7	0	220	228
0	7	3	829	849	3	7	4	213	228	7	7	1	262	258
0	7	4	197	208	3	7	5	585	576	7	7	2	340	328
0	7	5	444	430	3	7	6	55	54	7	7	4	55	77
0	7	6	364	358	3	7	7	206	212	7	7	5	55	81
0	7	7	577	577	3	7	8	281	310	7	7	6	389	380
0	7	8	914	932	3	7	9	784	768	0	8	0	350	348
0	7	9	416	414	3	7	10	456	444	0	8	1	842	816
0	7	10	207	198	3	7	11	364	354	0	8	2	110	118
0	7	11	694	690	3	7	12	253	264	0	8	3	628	596
0	7	13	659	660	3	7	13	386	372	0	8	4	267	235
0	7	14	378	371	3	7	14	55	73	0	8	5	483	456
0	7	15	292	299	3	7	15	199	202	0	8	6	403	410
0	7	16	55	75	4	7	0	918	921	0	8	7	310	317
1	7	0	593	568	4	7	1	310	308	0	8	8	465	472
1	7	1	556	545	4	7	2	146	169	0	8	9	741	736
1	7	2	1324	1360	4	7	3	484	481	0	8	10	209	190
1	7	3	273	253	4	7	4	677	677	0	8	11	400	411
1	7	4	211	218	4	7	5	259	260	0	8	12	181	163
1	7	5	148	125	4	7	6	395	393	0	8	13	452	435
1	7	6	484	482	4	7	7	366	363	0	8	14	342	359
1	7	7	148	147	4	7	8	504	495	0	8	15	225	197
1	7	8	510	503	4	7	9	204	214	1	8	0	1148	1156
1	7	9	485	485	4	7	10	184	188	1	8	1	584	581
1	7	10	990	1005	4	7	11	134	148	1	8	2	472	474
1	7	11	670	662	4	7	12	474	471	1	8	3	280	299
1	7	12	163	133	4	7	13	55	40	1	8	4	622	618
1	7	13	344	314	4	7	14	126	86	1	8	5	305	299
1	7	14	384	391	5	7	1	361	378	1	8	6	586	587
1	7	15	115	114	5	7	2	468	448	1	8	7	357	344
1	7	16	190	181	5	7	3	596	596	1	8	8	576	573
2	7	0	478	482	5	7	4	255	266	1	8	9	55	50
2	7	1	777	794	5	7	5	241	237	1	8	10	349	339
2	7	2	219	213	5	7	6	251	253	1	8	11	186	175
2	7	3	269	279	5	7	7	191	197	1	8	12	786	767
2	7	4	764	752	5	7	8	234	250	1	8	13	181	176
2	7	5	301	311	5	7	9	444	430	1	8	14	55	77
2	7	6	354	375	5	7	10	209	205	1	8	15	55	66
2	7	7	450	440	5	7	11	309	306	2	8	0	186	217
2	8	1	470	459	6	8	1	195	200	3	9	4	481	473
2	8	2	562	570	6	8	2	271	258	3	9	5	416	391

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	8	3	572	591	6	8	3	263	263	3	9	6	129	132
2	8	4	349	348	6	8	4	55	78	3	9	7	290	289
2	8	5	55	67	6	8	5	259	243	3	9	8	367	370
2	8	6	608	624	6	8	7	294	285	3	9	9	259	271
2	8	8	182	180	0	9	1	513	519	3	9	10	160	167
2	8	9	674	684	0	9	2	401	382	3	9	12	244	243
2	8	10	582	579	0	9	3	606	591	4	9	0	405	402
2	8	11	288	298	0	9	4	518	507	4	9	1	238	212
2	8	12	90	113	0	9	5	166	157	4	9	2	287	288
2	8	13	333	324	0	9	6	801	796	4	9	4	417	419
2	8	14	269	277	0	9	7	317	304	4	9	5	310	296
3	8	0	639	668	0	9	8	343	326	4	9	6	257	248
3	8	1	781	783	0	9	9	351	309	4	9	7	381	378
3	8	2	393	407	0	9	10	380	368	4	9	9	287	293
3	8	3	441	424	0	9	11	55	78	4	9	10	55	90
3	8	4	161	140	0	9	12	302	285	5	9	0	205	204
3	8	5	414	404	0	9	13	268	268	5	9	1	345	330
3	8	6	257	280	1	9	0	55	52	5	9	2	235	223
3	8	7	656	680	1	9	1	227	233	5	9	3	200	207
3	8	8	199	188	1	9	2	527	521	5	9	4	355	345
3	8	9	274	263	1	9	3	741	755	5	9	5	185	173
3	8	10	289	268	1	9	4	294	289	5	9	7	185	191
3	8	11	442	450	1	9	5	332	346	5	9	8	270	232
3	8	12	191	188	1	9	6	441	423	6	9	1	192	150
3	8	13	286	284	1	9	7	344	348	6	9	2	350	346
3	8	14	197	212	1	9	8	305	290	0	10	0	504	501
4	8	1	143	167	1	9	9	428	411	0	10	1	237	238
4	8	2	677	668	1	9	10	482	496	0	10	2	220	185
4	8	3	162	165	1	9	11	94	135	0	10	4	715	699
4	8	4	55	36	1	9	12	169	147	0	10	5	55	26
4	8	5	378	386	1	9	13	55	20	0	10	6	55	30
4	8	6	461	440	2	9	0	150	153	0	10	7	309	299
4	8	7	219	226	2	9	1	196	200	0	10	8	654	620
4	8	8	268	274	2	9	2	243	238	0	10	9	55	70
4	8	9	287	296	2	9	3	321	313	0	10	10	55	56
4	8	10	403	407	2	9	4	476	487	1	10	0	150	162
4	8	11	238	244	2	9	5	544	535	1	10	1	492	492
5	8	1	436	433	2	9	6	606	615	1	10	2	311	333
5	8	2	313	329	2	9	7	333	314	1	10	3	283	283
5	8	3	287	250	2	9	8	398	390	1	10	4	140	137
5	8	4	320	317	2	9	9	354	342	1	10	5	644	640
5	8	5	133	146	2	9	11	193	189	1	10	6	445	424
5	8	6	133	150	2	9	12	193	138	1	10	7	551	551
5	8	7	334	342	2	9	13	191	191	1	10	8	103	79
5	8	8	156	138	3	9	0	390	365	1	10	10	81	100
5	8	9	281	274	3	9	1	326	343	2	10	0	343	326
5	8	10	55	44	3	9	2	277	302	2	10	1	283	278
6	8	0	237	231	3	9	3	319	336	2	10	2	207	220

1.7.4 Beschreibung der Struktur und Diskussion

Eine Projektion der Struktur in der [100]-Ebene ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Der x-Parameter ist in n/100 angegeben. Aus der Abbildung geht hervor, daß die $[Co(DMA)_2Cl_2]$-Moleküle sehr locker gepackt sind. In der Projektion erkennt man Hohlräume, in die sich andere Moleküle, z.B. Wasser, einlagern könnten und den Komplex zersetzen. Das gleichzeitig als Lösungsmittel verwendete DMA ist in nicht komplexgebundener Form jedoch nicht gefunden worden. Die schematische Übersicht eines einzelnen $[Co(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$-Moleküls ist aus Abbildung 4 ersichtlich. Die genauen interatomaren Abstände und Bindungswinkel ergeben sich aus Tabelle 8.

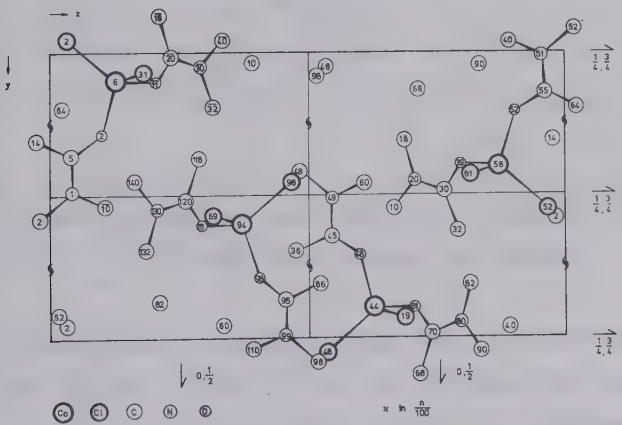


Abbildung 3. Projektion der Struktur von $[Co(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ längs [100] mit Symmetriegerüst

Alle auftretenden Abstände und Winkel stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus der Literatur bekannten überein[25]. Die Toleranzen für Winkel und Abstände sind im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß der Hauptanteil des Streuvermögens

zu Lasten der Kobalt- und Chloratome geht, ferner auf die Absorption des Kristalls und des Glasröhrchens.

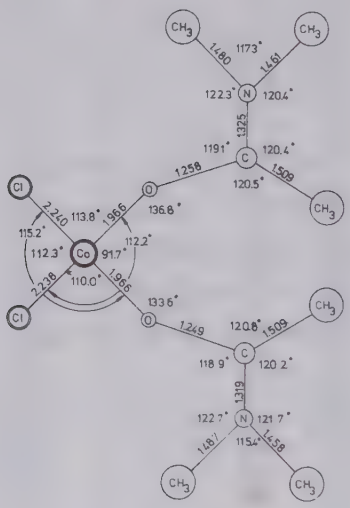


Abbildung 4. Schematische Darstellung des $[Co(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$-Moleküls mit Winkeln und Abständen

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt eindeutig, daß das zentrale Co-Atom pseudotetraedrisch von zwei Cl-Atomen und zwei DMA-Liganden umgegeben ist. Mit Ausnahme des O-Co-O-Winkels weichen alle Winkel (Cl-Co-Cl, Cl-Co-O) nur unwesentlich von denjenigen eines Tetraeders ab. Auffallend ist der gegenüber dem Tetraeder stark verkleinerte O-Co-O-Winkel von 91,7° (vgl. Tabelle 8). Dies mag wohl auf sterische Gründe oder ein Packungsproblem innerhalb des Molekülgitters zurückzuführen sein. Aus den gefundenen O-C-CH_3-, O-C-N-, CH_3-C-N-, C-N-CH_3 bzw. CH_3-N-CH_3-Winkeln des komplexgebundenen DMA-Liganden geht hervor, daß sowohl die C- als auch die N-Atome sp^2 hybridisiert sind.

Tabelle 8. Interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel

Abstände im Molekül

$Co-Cl^1$: 2,238 Å $Co-Cl^2$: 2,240 Å $Co-O^1$: 1,966Å $Co-O^2$: 1,966 Å

C^1-O^1 : 1,249 Å C^1-C^2 : 1,509 Å C^1-N^1 : 1,319 Å

N^1-C^3 : 1,487 Å N^1-C^4 : 1,458 Å

C^5-O^2 : 1,258 Å C^5-C^6 : 1,509 Å C^5-N^2 : 1,325 Å

N^2-C^7 : 1,480 Å N^2-C^8 : 1,461 Å

Winkel im Molekül

$Cl^1-Co-Cl^2$: 112,3° Cl^1-Co-O^1 : 110,0° Cl^2-Co-O^2: 113,8°

O^1-Co-O^2 : 91,7° Cl^1-Co-O^2 : 112,2° Cl^2-Co-O^1 : 115,2°

$Co-O^1-C^1$: 133,6° $Co-O^2-C^5$: 136,8°

$O^1-C^1-C^2$: 120,8° $O^1-C^1-N^1$: 118,9° $C^2-C^1-N^1$: 120,2°

$C^1-N^1-C^3$: 122,7° $C^1-N^1-C^4$: 121,7° $C^3-N^1-C^4$: 115,4°

$O^2-C^5-C^6$: 120,5° $O^2-C^5-N^2$: 119,1° $C^6-C^5-N^2$: 120,4°

$C^5-N^2-C^7$: 122,3° $C^5-N^2-C^8$: 120,4° $C^7-N^2-C^8$: 117,3°

Fehler der Abstände und Winkel

(Co-Cl) : 0,002 Å (Co-O) : 0,004 Å (O-C) : 0,007 Å

($C^{1,5}$-N) : 0,007 Å (C-C) : 0,01 Å (C-N) : 0,01 Å

(Cl-Co-Cl): 0,2° (Cl-Co-O): 0,2° (O-Co-O): 0,2°

(Co-O-C) : 0,5° (O-C-C) : 0,5° (O-C-N) : 0,4°

(C-N-C) : 0,5° (C-N-C) : 0,5°

Die C-O-Abstände in den komplexgebundenen DMA-Molekülen betragen im Mittel 1,253 ± 0,007 Å und sind damit größer als die entsprechenden Abstände im freien DMA (1,23 ± 0,01 Å)[26].
Nach dem die Co-N-Abstände größer als 4,10 Å sind, kommt eine Koordination von DMA nur über Sauerstoff in Frage. Der Mittel-

wert der C-N-Abstände beträgt 1,332 ± 0,008 Å. Die Fehlergrenze läßt keine genaueren Aussagen über die C-N-Abstände des komplexgebundenen DMA im Vergleich zu den Abständen im freien Liganden zu. Die Co-Cl-Abstände sind gegenüber denjenigen im $[CoCl_4]^{2-}$-Anion stark verkürzt[27], was auf eine verstärkte π-Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen zurückzuführen ist. Die Co-O-Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich.

2.1 Die Umsetzung von $(OC)_5MeNCCH_3$ mit $CH_3CON(CH_3)_2$, $CH_3COP(C_6H_5)_2$ und $CF_3COP(C_6H_5)_2$ (Me = Cr, W)

2.1.1 Darstellung und Eigenschaften

Läßt man auf ätherische Lösungen von $(OC)_5CrNCCH_3$[28] oder $(OC)_5WNCCH_3$[29], bei 35°C $CH_3CON(CH_3)_2$, $CH_3COP(C_6H_5)_2$ oder $CF_3COP(C_6H_5)_2$ einwirken, so erfolgt in allen Fällen Ersatz von CH_3CN unter Bildung der bislang unbekannten Pentacarbonyl-N,N-dimethylacetamid- bzw. -acetyl- und trifluoracetyldiphenylphosphin-Komplexe des Chroms und Wolframs:

$$(OC)_5MeNCCH_3 + L \xrightarrow[\text{Äther}]{35^\circ C} (OC)_5MeL + CH_3CN \qquad (8)$$

(Me = Cr, W; L = $CH_3CON(CH_3)_2$, $CH_3COP(C_6H_5)_2$, $CF_3COP(C_6H_5)_2$)

Besonders die gelben N,N-Dimethylacetamid-Komplexe $(OC)_5Me\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$ sind außerordentlich empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und zersetzen sich sogar unter N_2-Atmosphäre schon bei Raumtemperatur langsam. Als Zersetzungsprodukte werden stets $Cr(CO)_6$ bzw. $W(CO)_6$ festgestellt, welche sich wahrscheinlich durch CO-Disproportionierung aus $(OC)_5Me\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$ bilden. Als in jeder Hinsicht beständiger erweisen sich dagegen die

Acetyl- und Trifluoracetyldiphenylphosphin- Derivate $(OC)_5Me\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)R$. Alle N,N-Dimethylacetamid-, Acetyl- und Trifluoracetyldiphenylphosphin-Komplexe lösen sich leicht in polaren Solventien, erstere unter Zersetzung; in weniger polaren Medien wie CCl_4 nimmt die Löslichkeit und die Zersetzlichkeit ab. Die Trifluoracetyldiphenylphosphin-Verbindungen, deren Stabilität geringer ist als diejenige der nichtfluorierten Vertreter, stellen bei Raumtemperatur dunkelrote bzw. orangegelbe viskose Flüßigkeiten dar, die in n-Hexan noch gut löslich sind (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9. Einige charakteristische Eigenschaften der Komplexe $(OC)_5MeL$ (Me = Cr oder W; L = $CH_3CON(CH_3)_2$, $CH_3COP(C_6H_5)_2$ und $CF_3COP(C_6H_5)_2$) und $(OC)_4Cr[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2$

Verbindung	Farbe	Schmelzpunkt in °C
$(CO)_5Cr\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$	gelbbraun	91-93*
$(OC)_5W\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$	hellgelb	136-138*
$(OC)_5Cr\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$	gelb	72-73
$(OC)_5W\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$	gelb	73-74
$(OC)_5Cr\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CF_3$	dunkelrot	20-21**
$(OC)_5W\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CF_3$	orangegelb	18-20**
$(OC)_4Cr\text{-}[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2$	kanariengelb	128-130

* = Zersetzungstemperatur

* * = Erstarrungstemperatur

Gezielte Versuche aus den Verbindungen $(OC)_5Me\text{-}P(C_6H_5)_2C(C)R$ thermisch Kohlenmonoxid abspalten, führten zu keinen konkreten Ergebnissen.

$(OC)_5CrMoCH_3$ reagiert in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen

auch mit zwei Mol $CH_3COP(C_6H_5)_2$. Läßt man nämlich auf $(OC)_5CrNCCH_3$ einen sechsfachen Überschuß von $CH_3COP(C_6H_5)_2$ einwirken, so erhält man das Disubstitutionsprodukt $(OC)_4Cr[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2$:

$$(OC)_5CrNCCH_3 + 2\ CH_3COP(C_6H_5)_2 \xrightarrow[C_6H_6]{80^oC} (OC)_4Cr[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2 + \underset{CO + CH_3CN}{} \quad (9)$$

Der kanariengelbe Komplex besitzt eine geringere Löslichkeit als die Monosubstitutionsderivate und schmilzt bei 128-130 °C.

2.1.2 Spektren und Bindungsfragen

Massenspektroskopische Untersuchungen an den Komplexen $(OC)_5Me\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$ führten zu keinem Erfolg, da sie wenig flüchtig und sehr zersetzlich sind. Dagegen weisen die Massenspektren der Verbindung $(OC)_5Me\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$ neben dem Molekülpeak (bezogen auf die Isotope ^{52}Cr und ^{184}W) zunächst die jeweils um ein CO ärmeren Fragmente auf (vgl. Tabelle 10). Außerdem erscheint noch eine zweite Fragmentierungsreihe, welche von dem Bruchstück $[(OC)_5MeP(C_6H_5)_2H]^+$ ausgeht und wiederum sukzessive CO abgibt. Den Massenspektren läßt sich nicht entnehmen, ob die abgespaltenen CO-Fragmente von den an die Metalle gebundenen endständigen CO-Molekülen oder der Acetylgruppe herrühren. Auf Grund des chemischen Verhaltens der Verbindungen $(OC)_5Me\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$ - sie lassen sich thermisch nicht decarbonylieren - muß jedoch angenommen werden, daß es sich um terminale CO-Reste handelt. Infolge von Zersetzungsreaktionen während der Aufnahme erscheinen in den Massenspektren auch die bekannten Zerfallsreihen von $Cr(CO)_6$ und $W(CO)_6$.
Bei den Trifluoracetyldiphenylphosphin-Komplexen $(OC)_5Me\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CF_3$ beobachtet man zunächst ebenfalls schrittweise CO-Abspaltung vom Molekülpeak (m/e = 474) ausgehend, wie

Tabelle 10. Einige charakteristische Peaks in den Massenspektren von $(OC)_5Cr\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$ (T = 90°C) und $(OC)_5W\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$ (T = 210°C) bezogen auf Me = ^{52}Cr und ^{184}W (Elektronenenergie: 70 eV)

$(OC)_5Cr\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$	$(OC)_5W\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$	Zuordnung
m/e		
420	552	$[M]^+$
392	524	$[M-CO]^+$
364	496	$[M-2CO]^+$
336	468	$[M-3CO]^+$
308	440	$[M-4CO]^+$
280	412	$[M-5CO]^+$
378	510	$[(OC)_5MeP(C_6H_5)_2H]^+$
350	482	$[(OC)_4MeP(C_6H_5)_2H]^+$
322	454	$[(OC)_3MeP(C_6H_5)_2H]^+$
294	426	$[(OC)_2MeP(C_6H_5)_2H]^+$
366	398	$[(OC)MeP(C_6H_5)_2H]^+$
238	370	$[MeP(C_6H_5)_2H]^+$
186	186	$[P(C_6H_5)_2H]^+$
52	184	$[Cr]^+$, $[W]^+$
228	228	$[CH_3COP(C_6H_5)_2]^+$
43	43	$[CH_3CO]^+$

am Beispiel der Chromverbindung nachgewiesen werden konnte (bezogen auf ^{52}Cr; T = 200°C; Elektronenenergie = 70 eV). Eine zweite Fragmentierungsreihe schließt sich in diesem Falle nicht an, vielmehr treten jetzt die Thermolyseprodukte des $[CrP(C_6H_5)_2CH_3]^+$-Restes auf, m/e = 306.

Tabelle 11. Einige charakteristische Peaks im Massenspektrum von $(OC)_4Cr[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2$ bezogen auf Me = ^{52}Cr (T = 150°C. Elektronenenergie: 70 eV)

m/e	Zuordnung
620	$[M]^+$
592	$[M-CO]^+$
564	$[M-2CO]^+$
536	$[M-3CO]^+$
508	$[M-4CO]^+$
578	$[(OC)_4Cr(P(C_6H_5)_2C(O)CH_3)(P(C_6H_5)_2H)]^+$
536	$[(OC)_4Cr(P(C_6H_5)_2H)_2]^+$
508	$[(OC)_3Cr(P(C_6H_5)_2H)_2]^+$
480	$[(OC)_2Cr(P(C_6H_5)_2H)_2]^+$
452	$[(OC)Cr(P(C_6H_5)_2H)_2]^+$
424	$[Cr(P(C_6H_5)_2H)_2]^+$
392	$[(OC)_4CrP(C_6H_5)_2C(O)CH_3]^+$
364	$[(OC)_3CrP(C_6H_5)_2C(O)CH_3]^+$
336	$[(OC)_2CrP(C_6H_5)_2C(O)CH_3]^+$
308	$[(OC)CrP(C_6H_5)_2C(O)CH_3]^+$
280	$[CrP(C_6H_5)_2C(O)CH_3]^+$
238	$[CrP(C_6H_5)_2H]^+$
228	$[CH_3COP(C_6H_5)_2]^+$
186	$[P(C_6H_5)_2H]^+$
52	$[Cr]^+$
43	$[CH_3CO]^+$

(m/e = 254 $[P(C_6H_5)_2CF_3]^+$, 185 $[P(C_6H_5)_2]^+$, 69 $[CF_3]^+$, 52 $[Cr]^+$, 50 $[CF_2]^+$).

Ein ziemlich kompliziertes Massenspektrum gibt die Disubstitutions-

verbindung $(OC)_4Cr[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2$. Der Fragmentierungsweg ist prinzipiell demjenigen von $(OC)_5Cr\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$ an die Seite zu stellen. Sowohl vom Molekülpeak als auch von mehreren Bruchstücken ausgehend, welche sich aus fragmentierten Ligandenresten und einer $Cr(CO)_4$-Gruppe zusammensetzen, wird schrittweise CO abgespalten. Drei der wichtigsten dieser Fragmentierungswege sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Die in den Massenspektren der Acetyl- und Trifluoracetyldiphenylphosphin-Komplexe auftretenden Bruchstücke deuten auf das Vorliegen jeweils einer Metall-Phosphor Bindung hin. Dies ergibt sich insbesondere auch aus ^{31}P-NMR- und IR-Spektren.

Das ^{1}H-breitbandentkoppelte ^{31}P-NMR-Spektrum von $CH_3COP(C_6H_5)_2$ (Lösung in $CDCl_3$, externer Standard H_3PO_4) zeigt ein scharfes Signal mit der chemischen Verschiebung von δ = -18,03 ppm. In den ebenfalls ^{1}H-entkoppelten Spektren der Komplexe $(OC)_5Me\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)R$ (Me = Cr, W; R = CH_3; Me = Cr; R = CF_3) ist dieses Signal infolge einer direkten Me-P-Bindung erwartungsgemäss nach niedrigeren Feldern verschoben, was auf die Positivierung des Phosphors zurückzuführen ist[30] (vgl. Abbildung 5 und 6, Tabelle 12).

Tabelle 12. Chemische Verschiebungen der ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektren (mit externem Standard H_3PO_4) in $CDCl_3$

Verbindung	Chemische Verschiebung δ in ppm
$CH_3COP(C_6H_5)_2$	-18,03
$CF_3COP(C_6H_5)_2$	-18,19
$(OC)_5Cr\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$	-65,26
$(OC)_5W\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$	-29,61
$(OC)_5Cr\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CF_3$	-71,76

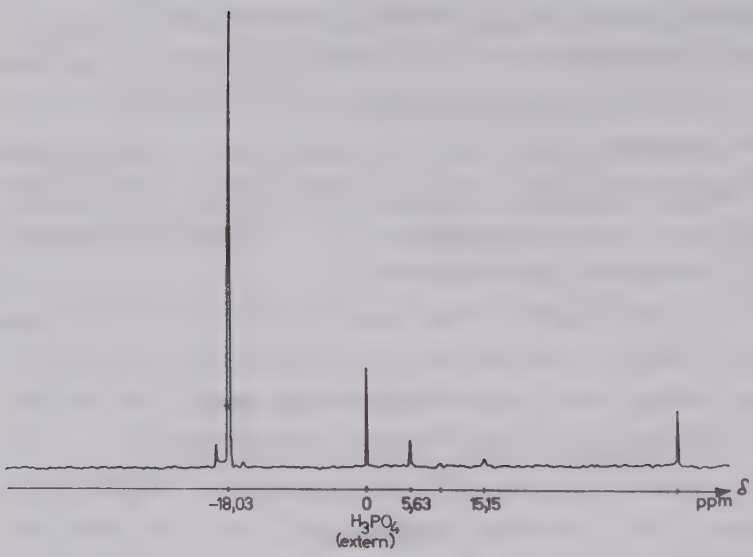


Abbildung 5. ^{1}H-breitbandentkoppelte ^{31}P-NMR-Spektrum der Verbindung $CH_3COP(C_6H_5)_2$, mit externer Standard H_3PO_4 in $CDCl_3$

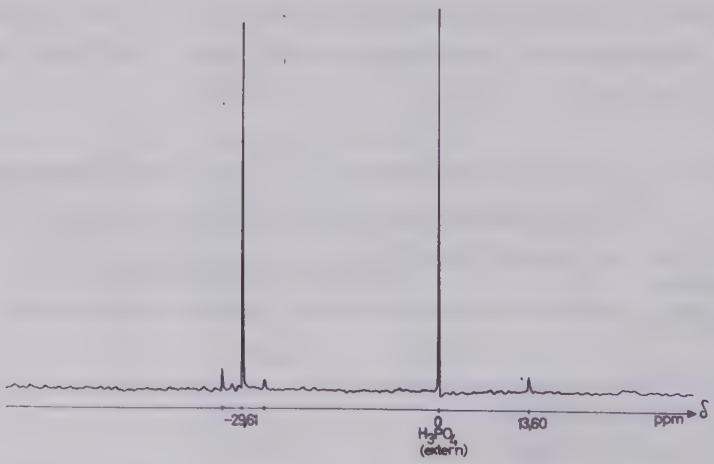


Abbildung 6. ^{1}H-breitbandentkoppelte ^{31}P-NMR-Spektrum der Verbindung $(OC)_5W\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$ mit externer Standard H_3PO_4 in $CDCl_3$

Die Effekte, die die chemische Verschiebung des Phosphors beeinflussen, werden von Packer[31] allgemein durch folgende vier Terme zusammengefaßt: a) Der diamagnetische Term für das in Frage kommende Atom, b) der entsprechende paramagnetische Term, der durch das magnetische Feld induziert wird, c) die Einflüße durch andere Atome im Molekül, d) interatomare Ströme (nur für aromatische Systeme von Bedeutung). Je größer der ionische Charakter der P-X Bindung ist - z.B. für die Verbindung $[(F_3C)_2PX]$ - desto größer ist die "paramagnetische Abschirmung", desto größer die chemische Verschiebung nach niedrigeren Feldern.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_5Cr\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$ zeigt eine Kopplungskonstante von $^2J_{PH}$ = 4Hz und eine chemische Verschiebung von δ = 2,17 ppm, im Gegensatz zum Ligand mit $^2J_{PH}$ = 6 Hz und δ = 2,16 ppm, (Lsg./$CDCl_3$, Standard: TMS) sodaß in Analogie zu den ^{31}P-NMR-Spektren die Koordination der Acetylphosphin-Liganden über Phosphor bestätigt wird[32].

Die IR-Spektren der N,N-Dimethylacetamid-Komplexe $(OC)_5Me\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$ (Me = Cr, W) zeigen im 5μ-Bereich drei intensive Absorptionen (vgl. Abbildung 7a), welche C-O-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $2A_1 + E$ entsprechen (Pseudo-C_{4v}-Symmetrie). Die zwischen 1640 und 1635 cm^{-1} erscheinenden Banden (vgl. Tabelle 13) entsprechen ν(>C=O)- bzw. ν(>C=N)-Valenzschwingungen. Sie sind gegenüber der entsprechenden Absorption der nichtkoordinierten Liganden, $CH_3CON(CH_3)_2$, langwellig verschoben. Damit dürfte eine Verknüpfung von Chrom und Wolfram über das Carbonyl-Sauerstoffatom von $CH_3CON(CH_3)_2$ außer Frage stehen. Eine Bindung über Stickstoff scheidet aus, da zwischen der C-N-Bindung eine π-Wechselwirkung vorliegt und somit der Stickstoff sp^2-hybridisiert ist. Dies ergibt sich aus

röntgenographischen[14], ^{1}H-NMR-spektroskopischen[5] und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen[22].

Als Grundlage für die Interpretation der IR-Spektren der Acetyl- und Trifluoracetylkomplexe $(OC)_5Me\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)R$ (Me = Cr, R = CH_3, CF_3) dienen die Spektren der Liganden $CH_3COP(C_6H_5)_2$ und $CF_3COP(C_6H_5)_2$. Zwischen 2080 und 1900 cm^{-1} beobachtet man in n-Hexan-Lösung durchwegs fünf intensive Absorptionen, welche auf C-O-Valenzschwingungen zurückzuführen sind ($2A_1 + B_1 + E$) (vgl. Abbildung 7b). Die Tatsache, daß die eigentlich IR-inaktive B_1-Schwingung erscheint und die E-Schwingung aufspaltet, deutet auf eine starke Verzerrung der Pseudo-C_{4v}-Symmetrie hin.

Tabelle 13. ν(C-O)- und ν(>C=O)- bzw. ν(>C=N)-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) von $CH_3CON(CH_3)_2$ und der Komplexe $(OC)_5Me\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$ (Me = Cr, W)

Verbindung	ν(C-O)	ν(>C=O) + ν(>C=N)	Phase
$CH_3CON(CH_3)_2$		1655 sst[22]	Film
$(OC)_5Cr\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$	2045 s-m (A_1) 1928 sst (E) 1865 m (A_1)	 1635 m	 Nujol
$(OC)_5W\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$	2064 s-m (A_1) 1925 sst (E) 1860 st (A_1)	1640 m	Film

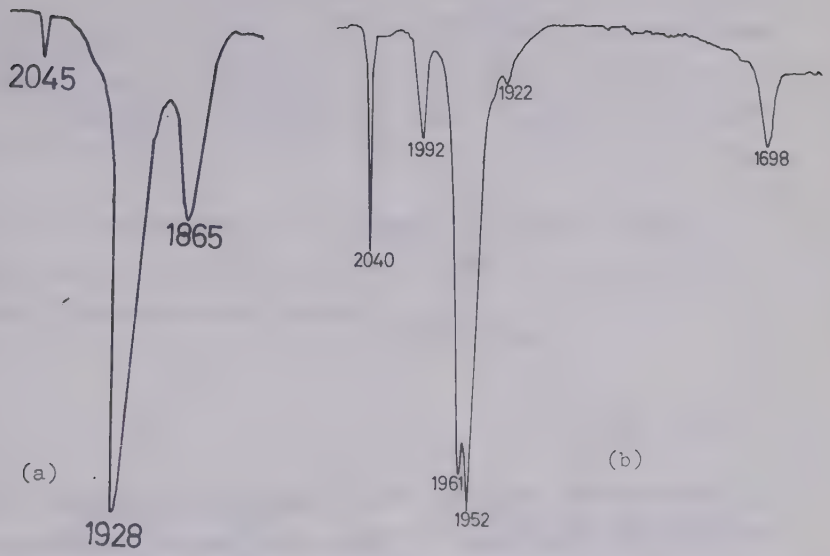


Abbildung 7. IR-Spektren von $(OC)_5Cr\text{-}CC[N(CH_3)_2]CH_3$ (a) im 5μ Bereich und $(OC)_5Cr\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$ (b) im Bereich von 1600-2050 cm^{-1} (Nujolsuspension bzw. Lsg. n-Hexan)

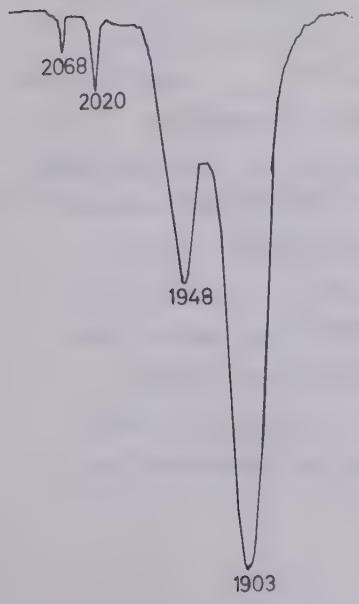
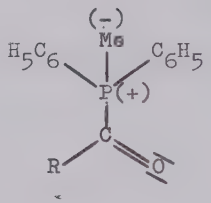


Abbildung 8. IR-Spektrum von $(OC)_4Cr[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2$ im 5μ Bereich (Lsg. n-Hexan)

Die Keto (>C=O)-Absorptionen sind gegenüber den nicht koordienierten Liganden $CH_3COP(C_6H_5)_2$ und $CF_3COP(C_6H_5)_2$ um etwa 25 cm^{-1} (in n-Hexan, vgl. auch Tabelle 14) nach höheren Frequenzen verschoben. Dies steht gemäß der Grenzform



(R = CH_3, CF_3)

in Übereistimmung mit einer Metall-Phosphor-Verknüpfung. Eine Koordinierung über Sauerstoff wäre schon deshalb unwahrscheinlich, weil stärkere P=C-Doppelbindungsanteile gewöhnlich nicht beobachtet werden. Damit unterscheiden sich Acetyl- und Trifluoracetyldiphenylphosphin ganz wesentlich von N,N-Dimethylacetamid. In Tabelle 14 sind neben den CF_3-Absorptionen von $(OC)_5Me\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CF_3$ noch die substituentenabhängigen Schwingungen der $P(C_6H_5)_2$-Gruppe sowie $\nu(P\text{-}C_{acyl})$ mitaufgenommen. Die CF_3-Banden sind erwartungsgemäß recht lagekonstant. Besonders $\nu_{1-3}(P\text{-}C_{aromat})$ und $\gamma(P\text{-}C_{aromat})$ sind zum Teil aufgespalten, da für die beiden am Phosphor befindlichen Phenylkerne gleich- und gegenphasige Schwingungsformen möglich sind. In der Disubstitutionsverbindung $(OC)_4Cr\left[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3\right]_2$ beobachtet man zwischen 2070 und 1900 cm^{-1} vier Banden, die auf C-O-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $2A_1 + B_1 + B_2$ (Pseudo-C_{2v}-Symmetrie) hinweisen (cis-ständige CO-Gruppen) (vgl. Abbildung 8). Nachdem die Absorption der

symmetrischen Valenzschwingung bei höheren Frequenzen erscheint als diejenige der asymmetrischen Valenzschwingung der transständigen CO-Gruppen, handelt es sich bei $CH_3COP(C_6H_5)_2$ um einen Liganden mit nur geringen π-Acceptor-Eigenschaften (vgl. Tabelle 14).

Für die N,N-Dimethylacetamid und Acetyl- bzw. Trifluoracetyldiphenylphosphin-Komplexe kommen die in Abbildung 9 wiedergegebenen Strukturmodelle infrage.

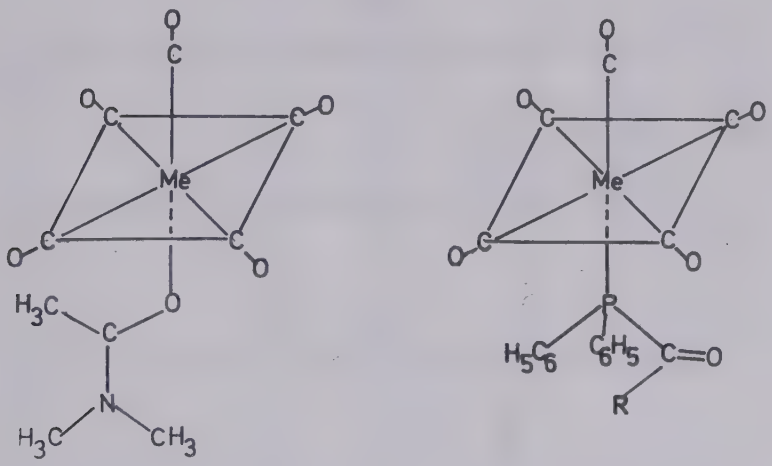


Abbildung 9. Strukturmodelle der Komplexe $(CO)_5Me\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$ und $(OC)_5Me\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)R$ (Me = Cr, W; R = CH_3, CF_3)

Tabelle 14. ν(C-O)-, ν(>C=O)-, $\nu(CF_3)$- und ν(P-C_{acyl})- sowie einige substituentenabhängige IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) des $P(C_6H_5)_2$-Restes der Liganden $CH_3COP(C_6H_5)_2$ (1), $CF_3COP(C_6H_5)_2$ (2), sowie der Komplexe $(OC)_5Cr\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$ (3), $(OC)_5W\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$ (4), $(OC)_5Cr\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CF_3$ (5), $(OC)_5W\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CF_3$ (6) und $(OC)_4Cr[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2$ (7)

Verbindung	ν(C-O)	ν(>C=O)	$\nu(CF_3)$	$\nu_1(P(C_6H_5)_2)$	$\nu_2(P(C_6H_5)_2)$ δ(C-C)*	ν(P-C_{acyl})	$\gamma(P(C_6H_5)_2)$	$\nu_3(P(C_6H_5)_2)$	Phase
(1)		1675 sst		1122 st	700 sst	545 m	505 m-st	453 Sch 445 s	Film
(2)		1702 sst	1269 st 1201 st 1162 sst	1100 s	698 st 695 Sch	558 st	528 m 508 m	458 s 445 s	Film
(3)	2018 s-m (A_1) 1950 m (B_1) 1895 sst (E)	1685 m		1120 m	700 st	551 m	520 sst 502 m	---	Fest/KBr
	2040 m-st (A_1) 1992 m (B_1) 1961 sst 1952 sst (E) 1922 s (A_1)	1698 m							n-Hexan

(4)	2075 m-st (A_1) 2025 Sch (B_1) 1928 sst (E)	1699 m		1094 m	705 m 694 m-st	550 m	508 m	----	Fest/KBr
	2076 m-st (A_1) 2028 s (B_1) 1958 st-sst 1949 sst } (E) 1918 s (A_1)	1699 m							n-Hexan
(5)	2075 m (A_1) 2030 s (B_1) 1955 sst (E) 1918 st (A_1)	1715 m	1262 m 1209 m 1165 m-st	1092 m	698 m	550 m	522 m 505 m	465 m	Nujol
	2072 m (A_1) 2030 s (B_1) 1965 st-sst 1957 sst } (E) 1930 m (A_1)	1716 s-m							n-Hexan

* = out of plane-Ringdeformationsschwingung.

Fortsetzung von Tabelle 14

Verbindung	ν(C-O)	ν(>C=O)	ν(CF_3)	ν_1($P(C_6H_5)_2$)	ν_2($P(C_6H_5)_2$) ϕ(C-C)*	ν(P-C_{acyl})	γ($P(C_6H_5)_2$)	ν_3($P(C_6H_5)_2$)	Phase
(6)	2082 m (A_1) 2030 s (B_1) 1945 sst (E)	1715 m	1263 m 1208 m 1166 m	1095 s-m	702 Sch 695 m	548 m	521 s-m 502 s-m	440 s	Nujol
	2080 m (A_1) 2030 s (B_1) 1964 sst (E) 1957 sst 1931 m (A_1)	1718s-m							n-Hexan
(7)	2068 s (A_1) 2015 s-m (A_1) 1945 Sch (B_1) 1898 sst (B_2)	1680 m		1120 s 1092 s-m	695 m	545 s-m	525 Sch 505 m	----	Fest/KBr
	2068 s (A_1) 2020 s-m (A_1) 1948 m-st (B_1) 1903 sst (B_2)	1680 m							n-Hexan

* = out of plane-Ringdeformationsschwingung

3.1 Die Decarbonylierung von Acetyl- und Trifluoracetyldiphenylphosphin mit $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$

Bei der Darstellung von Acetyl-[9] und Trifluoracetyldiphenylphosphin[7,11-13] wurde festgestellt, daß $CH_3COP(C_6H_5)_2$ beim Erhitzen unter Luftabschluß kein CO abgibt und $CF_3COP(C_6H_5)_2$ sowie $C_2F_5COP(C_6H_5)_2$ erst bei 170 bzw. 190°C unter Decarbonylierung in $CF_3P(C_6H_5)_2$ bzw. $C_2F_5P(C_6H_5)_2$ übergehen[7]. Infolge der hohen Temperaturen treten allerdings immer Zersetzugsreaktionen ein, weshalb sich die Ausbeuten auf 40 bis 10 % vermindern. Um diese Schwierigkeit zu umgehen lag es nahe, als Decarbonylierungsreagens, das schon in vieler Hinsicht untersuchte $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$[33] zu verwenden. CO-Abspaltungsreaktionen von $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$[34] mit Aldehyden[35-38], Carbonsäurehalogeniden[37-41], Benzoesäureanhydriden[42] und α,α-Bis(acetylen)ketonen[43] sind schon seit längerer Zeit bekannt.

3.2 Die Umsetzung von Rhodium-tris(triphenylphosphin)chlorid mit Acetyl- bzw. Trifluoracetyldiphenylphosphin

Vereinigt man die äquimolaren Mengen von $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$ und $CH_3COP(C_6H_5)_2$ bzw. $CF_3COP(C_6H_5)_2$ in Xylol, so beobachtet man nach mehrstündiger Reaktionszeit nahezu quantitativen Umsatz unter Bildung von $RhCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ und $CH_3P(C_6H_5)_2$[44] bzw. $CF_3P(C_6H_5)_2$[45]:

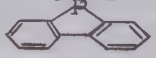
$$RhCl[P(C_6H_5)_3]_3 + RCOP(C_6H_5)_2 \xrightarrow[\text{Xylol}]{110^\circ C} RhCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2 + RP(C_6H_5)_2 + P(C_6H_5)_3 \qquad (10)$$

(R = CH_3, CF_3)

Die Phosphine $CH_3P(C_6H_5)_2$ bzw. $CF_3P(C_6H_5)_2$ werden durch

Vakuumdestillation vom Reaktionsgemisch abgetrennt und gereinigt. Das gemäß Gl. (10) beschriebene Verfahren ist dem bisher bekannten[7] wegen der viel milderen Bedingungen und besseren Ausbeuten überlegen.

3.3 Diskussion der Spektren

Die durch die Decarbonylierung entstandenen Phosphine $CH_3P(C_6H_5)_2$ und $CF_3P(C_6H_5)_2$ konnten eindeutig massen- und IR-spektroskopisch[7] identifiziert werden. Die Massenspektren weisen neben den Molekülpeaks, (m/e = 200 für $CH_3P(C_6H_5)_2$ und m/e = 254 für $CF_3P(C_6H_5)_2$) die Masse 262 auf, die dem Fragment $[P(C_6H_5)_3]^+$ entspricht. Die Intensität des Triphenylphosphinpeaks nimmt im Laufe der Zeit zu, diejenige von $RP(C_6H_5)_2$ entsprechend ab. Neben dem $[P(C_6H_5)_2]^+$-Ion, existiert das um zwei Protonen ärmere Fragment  und das daraus resultierende Diphenylcyclobutadien, welches durch Abspaltung eines Phosphoratoms entsteht (vgl. Tabelle 15). Eine analoge Fragmentierung beobachtet man im Massenspektrum der perfluorierten Verbindung. Zusätzliche Peaks sind hier auf das sehr reaktionsfreudige Fluor zurückzuführen.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung $CH_3P(C_6H_5)_2$ (TMS als Standard; Lsg./$CDCl_3$) erscheinen die Methylprotonen bei δ = 1,42 ppm mit $^2J_{PCH}$ = 4,4 Hz[46].

IR-spektroskopische Untersuchungen an der $CF_3P(C_6H_5)_2$-Verbindung[7] (Film) zeigen, daß die CF_3-Valenzfrequenzen gegenüber denjenigen von $CF_3COP(C_6H_5)_2$ sehr langwellig verschoben sind, weil in diesem Falle das freie Elektronenpaar am Phosphor, verstärkt durch den Elektronenzug der Perfluoralkylgruppe den Bindungsgrad der P-$C_{aliphat}$-Bindung erhöht[10].

Tabelle 15. Einige charakteristische Peaks in den Massenspektren von $CH_3P(C_6H_5)_2$ (T = 210°C) und $CF_3P(C_6H_5)_2$ (T = 110°C) (Elektronenenergie: 70 eV)

$CH_3P(C_6H_5)_2$ m/e	Zuordnung	$CF_3P(C_6H_5)_2$ m/e	Zuordnung
262	$[P(C_6H_5)_3]^+$	262	$[P(C_6H_5)_3]^+$
200	$[CH_3P(C_6H_5)_3]^+$	254	$[CF_3P(C_6H_5)_2]^+$
m*171,0		204	$[FP(C_6H_5)_2]^+$
185	$[P(C_6H_5)_2]^+$	185	$[P(C_6H_5)_2]^+$
m*181,2		183	$[P(C_6H_4)_2]^+$
183	$[P(C_6H_4)_2]^+$	154	$[(C_6H_5)_2]^+$
154	$[(C_6H_5)_2]^+$	152	$[(C_6H_4)_2]^+$
152	$[(C_6H_4)_2]^+$	146	$[F_3CC_6H_5)]^+$
123	$[CH_3P(C_6H_5)]^+$	108	$[P(C_6H_5)]^+$
121	$[HCP(C_6H_5)]^+$	96	$[C_6H_5F]^+$
108	$[P(C_6H_5)]^+$	77	$[C_6H_5]^+$
92	$[(C_6H_5)CH_3]^+$	69	$[CF_3]^+$
77	$[C_6H_5]^+$	52	$[F_2CH_2]^+$
51	$[C_4H_3]^+$	51	$[F_2CH]^+$, $[C_4H_3]^+$
31	$[P]^+$	50	$[F_2C]^+$
		31	$[P]^+$

m^* = Übergangssignal

In Tabelle 16 sind außerdem die substituentenabhängigen Schwingungen $\nu_{1-3}(P\text{-}C_{aromat})$ und $\gamma(P\text{-}C_{aromat})$ mit aufgenommen.

Tabelle 16. Einige charakteristische IR-Absorptionsfrequenzen von $CF_3P(C_6H_5)_2$ in cm^{-1}

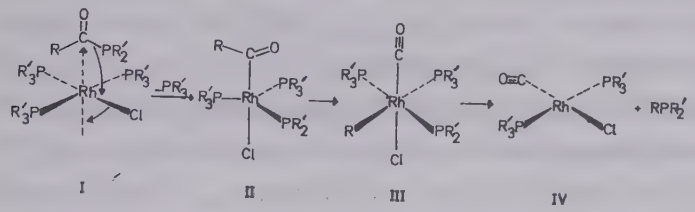
Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung
452 s	$\nu_3(P(C_6H_5)_2)$
508 s 522 m	$\gamma(P(C_6H_5)_2)$
549 st 571 m	$\nu(P\text{-}C_{aliphat})$
695 st	$\nu_2(P(C_6H_5)_2)$ + $\phi(C\text{-}C)^{*)}$
1120 sst 1260 sst	$\nu(CF_3)$

*) $\phi(C\text{-}C)$ = out of plane-Ringdeformationsschwingung

3.4 Mechanismus der Decarbonylierung

Der Mechanismus der Reaktion entsprechend Gl. (10) dürfte demjenigen der Decarbonylierung von Säurehalogeniden an die Seite zu stellen sein[38, 47]. Zunächst greift das Acetyl- bzw. Trifluoracetyldiphenylphosphin elektrophil am d_{z^2}-Orbital des Rhodiums (I) an (vgl. Abbildung 10). Unter Abspaltung von PR'_3 ($R' = C_6H_5$) und Oxidation von Rh(I) zu Rh(III) geht (I) in den fünffach koordinierten Komplex (II) über. In einer Art Wagner-Meerwein-Umlagerung[48] erfolgt nun Wanderung des Restes R ($R = CH_3$, CF_3) unter Bildung der sechsfach koordinierten Rhodium-Verbindung (III), wobei R in cis-Stellung zu PR'_2 steht. In einem abschließenden Reaktionsschritt

spaltet sich RPR'_2 ab, wobei (III) unter Reduktion in den quatratisch planaren Rh(I)-Komplex (IV) übergeht in dem sich die CO-Gruppe in trans-Stellung zum Cl-Atom befindet.



EXPERIMENTELLER TEIL

1 Allgemeine Vorbemerkungen

1.1 Arbeitsmethodik

Die Darstellung von $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ erfolgte in einem Reaktionsgefäß mit einer eintauchenden UV-Lampe. Sämtliche anderen Umsetzungen wurden unter N_2-Atmosphäre in Schlenkrohren oder Dreihalskolben mit Rückflußkühler durchgeführt, die mit einem Quecksilberventil versehen waren.
Bei sämtlichen Reaktionen wurde unter strengstem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit gearbeitet. Die verwendeten Lösungsmittel müssen getrocknet und N_2-gesättigt sein.
Die Messungen müssen sofort nach der Darstellung der Verbindungen durchgeführt werden.

1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Wasserfreies Kobalt(II)-chlorid und Nickel(II)-chlorid[49] erhält man durch Umsetzung der Hexaquometall(II)-chloride, $[Me(H_2O)_6]Cl_2$ (Me = Co und Ni) mit Thionylchlorid. Wasserfreies Eisen(II)-chlorid[50] entsteht bei der Reaktion von Eisen(III)-chlorid mit Chlorbenzol, wobei letzteres als Lösungs- und Reduktionsmittel fungiert. 99,9 proz. N,N-Dimethylacetamid wurde von der Firma Merck bezogen. N,N-Dimethyltrifluoracetamid wurde aus Dimethylamin (Sdp. 7°C), welches aus Dimethylammoniumchlorid mit Natronlauge freigesetzt wurde, und Trifluoracetylchlorid[51], erhältlich aus Trifluoressigsäure und P_4O_{10}[52], nach einem der Darstellung von Trifluoracetyldiphenylphosphin[7] analogen Verfahren gewonnen. $HN(CH_3)_2$ und CF_3COCl, die unter Normalbedingungen gasförmig sind, kondensiert man in ein Schlenkrohr, das mit flüssiger Luft gekühlt wird. Dann läßt man die beiden Verbindungen bei ca. -20°C langsam reagieren.

Die entstandene Lösung fraktioniert man, wobei N,N-Dimethyltrifluoracetamid bei 78-80°C übergeht. N,N-Diphenylacetamid[8] wurde aus frisch destillierten Acetanhydrid und aus Äther umkristallisiertem Diphenylamin, im Verhältnis 1:1, hergestellt. Schmp.: 99-100°C.

Analog wurde N,N-Diphenyltrifluoracetamid aus Diphenylamin und Trifluoressigsäureanhydrid im Verhältnis 1:1 unter Rückfluß in 91,5 proz. Ausbeute erhalten und aus Äther umkristallisiert. Schmp.: 64-66°C.

Das Natriumdiphenylphosphid gewinnt man durch Umsetzung von metallischem Natrium und zweimal aus Äthanol/Benzol (1:1) umkristallisiertem, alkoholfreiem und N_2-gesättigtem Triphenylphosphin in flüßigem Ammoniak bei -78°C, wobei als Nebenprodukte $NaNH_2$ und NaC_6H_5 anfallen, die durch Zugabe der entsprechenden Menge trockenen NH_4Br zerstört werden[53]. Nach Entfernen von flüss. NH_3 wird das Rohprodukt in THF aufgenommen, von NaBr abgetrennt und das Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen.

Das Acetyl-[9] bzw. Trifluoracetyldiphenylphosphin[7] wurde aus Natriumdiphenylphosphid und Acetyl- bzw. Trifluoracetylchlorid gewonnen.

Die Chrom- und Wolframhexacarbonyle wurden nach den bekannten Hochdrucksynthesen dargestellt[54].

Acetonitril-pentacarbonylchrom[28] bzw. -wolfram[29], werden aus den entsprechenden Hexacarbonylen und Acetonitril photochemisch hergestellt.

Das Rhodium-trichlorid-trihydrat wurde von der Firma Degussa (Hanau) bezogen.

Das Rhodium-tris(triphenylphosphin)chlorid[33] wurde aus Rhodiumtrichlorid-trihydrat und Triphenylphosphin in Alkohol gewonnen.

1.3 Bemerkungen zu den Analysen

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden elementaranalytisch mit einer vollautomatischen Anlage mit selbstintegrierender Wärmeleitmethodik ermittelt[55].

Zur Bestimmung der Metalle, des Chlorids und des Phosphors wurden die Komplexe nach B. Wurtzschmitt[56] mit Na_2O_2 und Äthylenglykol in der Parrbombe aufgeschlossen. Alle Metalle bis auf Chrom sind mit Komplexon (Titriplex III, Merck) nach G. Schwarzenbach[57] maßanalytisch bestimmt worden. Chrom wurde jodometrisch ermittelt[58]. Chlorid läßt sich potentiometrisch mit einer Kalomelelektrode bestimmen.

Phosphor wird als Phosphat[59] gravimetrisch bestimmt. Fluor wird nach Schöninger[60] aufgeschlossen und nach Brunisholz[61] titriert.

1.4 Bemerkungen zu den Messungen

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 12 Spektralphotometer mit Gitter-Optik, die Aufnahme der Elektronenspektren erfolgte mit einem Beckman DK-2A-Gerät in Reflexion.

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Festsubstanzen der Tabelle 1 wurden nach Gouy[62] und Faraday bestimmt. Die magnetischen Messungen der Verbindungen $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ und $[Co(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ wurden mit einer selbst gebauten magnetischen Waage[63] bei drei verschiedenen Feldstärken (Fe-Komplex: 3, 6 und 9 kGauss von -196 bis -53,4°C und ab dieser Temperatur bis 57,6°C bei 9, 12 und 15 kGauss. (Co-Komplex: 9, 12 und 15 kGauss) durchgeführt. Die Temperatur wurde jeweils korrigiert. Die diamagnetische Korrektur für $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ betrug $x_{Mol}^{korr.} = -165\ 10^{-6}$ [cgs/Mol], für $[Co(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$

$x_{Mol}^{korr.} = -319{,}64\ 10^{-6}$ [cgs/Mol]

Die Röntgenfilmaufnahmen wurden mit einem Philips-Röntgengenerator, Typ PHILIPS MIKRO 1310 mit CuKα (1,5414 Å)- und MoKα (0,709 Å)-Strahlung hergestellt. Die Präzessionsaufnahmen wurden an einem HUBER-Präzessionsgoniometer, die Weissenbergaufnahmen mit einer selbst gebauten Kamera erhalten. Die Aufnahmen dienten zur Raumgruppen- und Gitterkonstanten-Bestimmung, ferner zum Aufstellen des Kristalls am automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma HILGER and WATTS. Gemessen wurde mit monochromatisierter Mo-Strahlung, unter Verwendung eines planen Graphitmonochromators (50 kV und 20 mA) mit ϑ,ω-Scan-Technik. Die Messdaten des Vierkreisdiffraktometers lauten folgendermaßen: ϑ-,ω-Schrittweite: 0,01°, 0,01°; Anzahl der Schritte pro Reflex: 54; Messzeit pro Schritt: 0,75 sec; Messzeit des Untergrundes: 20,25 sec. Es wurde das gesamte reziproke Gitter bis $\vartheta = 25°$ erfaßt. Die auf Lochstreifen gesammelten Messdaten wurden mit Hilfe eines PDP 11/45 Rechners, mit dem auch alle anderen Rechenoperationen zur Strukturaufklärung durchgeführt worden sind, auf Lorenz- und Polarisationsfaktoren korrigiert.

Zur Vermessung der Massenspektren diente ein Massenspektrometer der Firma Varian MAT, Modell CH-4B. Die ^{31}P-NMR-Spektren wurden bei 300°K mit einem Multikern-NMR-Spektrometer der Firma Bruker, Modell HFX-90 und H_3PO_4 als Standard (extern) aufgenommen. Die Aufnahmen der ^{1}H-NMR-Spektren erfolgten mit einem Kernresonanzgerät A-60A der Firma Varian bei einer Frequenz von 60 MHz und TMS als Standard. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Firma Knauer durchgeführt.

2 Umsetzung der wasserfreien Halogenide $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ mit N,N-Dimethylacetamid und N,N-Diphenylacetamid

2.1 Darstellung von $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ aus $FeCl_2$ und DMA

2 g (15,78 mMol) wasserfreies $FeCl_2$ löst man bei Raumtemperatur in ca. 50 ml DMA. Die Lösung bestrahlt man anschließend 3 Stdn. mit einer Quecksilberlampe (TQ-81, Quarzlampengesellschaft HANAU) in einem Gefäß mit Pyrex-Filter. Nach dem Bestrahlen wird unter N_2 filtriert (G 4) und das Filtrat mit 50 ml Äther/n-Pentan (1:1) versetzt. Nach einiger Zeit bilden sich große hellviolette, sehr luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: ca. 30%. Schmp. 95°.

$C_8H_{18}N_2O_2Cl_2Fe$ (301)

Ber.	C	31,92	H	6,03	N	9,31	Cl	23,89	Fe 18,58
Gef.	C	31,23	H	6,39	N	8,89	Cl	23,60	Fe 17,83

2.1.1 Darstellung von $[Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ aus $FeCl_3$, Eisen und DMA

10 g (61,5 mMol) frisch sublimiertes $FeCl_3$, 1,7 g (30,4 mgAtom) mit Wasserstoff aktiviertes Eisenpulver und 70 ml DMA werden 3 Stdn. bestrahlt, bis sich die Lösung entfärbt hat. Die weitere Aufbereitung erfolgt wie unter 1. Schmp. 95-98°.

Gef. C 31,84 H 6,11 N 9,41 Cl 23,65

2.2 Dichloro-bis(N,N-dimethylacetamid)-kobalt(II)

6,5 g (50,06 mMol) wasserfreies $CoCl_2$ wurden bei 60°C mit einem Überschuß an DMA bei Ausschluß von Feuchtigkeit umgesetzt. Die tiefblaue Lösung rührt man bei gleicher Temperatur über Nacht. Anschließend wird die Lösung mit 15 ml Äther vorsichtig über-

schichtet. Die Verbindung kristallisiert im Verlaufe von 12 Stdn. Zur Darstellung von Einkristallen wurde die Mutterlauge zusätzlich mit wenig Äther überschichtet und mit einigen wenigen, sehr kleinen Kristallen angeimpft. Nach 2-3 Wochen erhält man Einkristalle von geeigneter Größe. Nach dem Filtrieren (G 3) trocknet man i. Vak. Ausbeute ca. 90%. Schmp. 125-127°.

$C_8H_{18}N_2O_2Cl_2Co$ (304,08)

Ber.	C	31,60	H	5,96	N	9,21	Cl	23,30	Co 19,37
Gef.	C	31,57	H	5,46	N	9,84	Cl	23,53	Co 19,41

2.3 Dichloro-(N,N-dimethylacetamid)-nickel(II)

3,88 g (29,94 mMol) $NiCl_2$ gibt man zu 10,44 g (120 mMol) $CH_3CON(CH_3)_2$ und erhitzt die Lösung auf 100° unter Rühren. Nach 6 Stunden tropft man zu der abgekühlten Lösung 20 ccm Äther. Der abgeschiedene hellgrüne, flockige Niederschlag wird sodann filtriert (G 3).

Die Ausbeute der Verbindung $[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)Cl_2]$ ist quantitativ in Bezug auf $NiCl_2$.

$C_4H_9NOCl_2Ni$ (216,72)

Ber.	C	22,06	H	4,17	N	6,43	Cl	33,02	Ni 27,01
Gef.	C	21,64	H	5,13	N	6,28	Cl	32,40	Ni 26,61

2.4 Tris(N,N-dimethylacetamid)-nickel(II)-chlorid

3,88 (29,94 mMol) $NiCl_2$ werden unter den oben erwähnten Bedingungen, mit 50 ccm (570 mMol) N,N-Dimethylacetamid umgesetzt. Zur kalten Lösung fügt man 20 ml Äther und läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Die dunkelgrünen Kristalle werden aus der Mutterlösung abgesaugt (G 3) und i. Vak. getrocknet.

Die Ausbeute der Verbindung $[Ni(CH_3CON(CH_3)_2)_3Cl_2]$ beträgt 4,3 g ≙ 74,1 % d. Theorie. Schmp. 48-50°C unter Zersetzung.

$C_{12}H_{27}N_3O_3Cl_2Ni$ (390,97)

Ber.	C	36,77	H	6,94	N	10,72	Cl	18,34	Ni	14,98
Gef.	C	37,13	H	7,20	N	11,16	Cl	18,20	Ni	14,22

2.5 Dichloro-(N,N-diphenylacetamid)-eisen(II)

3 g (23,0 mMol) $FeCl_2$ werden unter starkem Rühren mit 10 g (47,0 mMol) N,N-Diphenylacetamid innig vermischt und portionsweise mit 100 ml Äther versetzt. Nach 24 stündigem Erhitzen unter Rückfluß wird der Äther warm abgesaugt und der Rückstand mehrmals so lange mit warmem Äther gewaschen, bis beim Abdampfen des Äthers kein N,N-Diphenylacetamid mehr nachweisbar ist. Die gelbrosa Substanz wird i. Vak. getrocknet.

Die Ausbeute der Verbindung $[Fe(CH_3CON(C_6H_5)_2)Cl_2]$ beträgt 6,2 g ≙ 76,3 % d. Theorie. Schmp. 153-154°.

$C_{14}H_{13}NOCl_2Fe$ (338,02)

Ber.	C	49,74	H	3,88	N	4,15	Cl	20,94	Fe	16,55
Gef.	C	48,71	H	4,43	N	4,19	Cl	20,66	Fe	16,55

2.6 Dichloro-bis(N,N-diphenylacetamid)-kobalt(II)

In einen 50 ml Kolben mit Hg-Ventil werden 3 g (23,10 mMol) $CoCl_2$ und 10 g (47,0 mMol) N,N-Diphenylacetamid gegeben und die Mischung bei 110° 24 Stdn kräftig gerührt. Der intensivblaue Schmelzkuchen wird pulverisiert und mit heißem Äther gründlich gewaschen.

Die Ausbeute der Verbindung $[Co(CH_3CON(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ beträgt 11,2 g ≙ 86,8 % d. Theorie. Schmp. 86-90°.

$C_{28}H_{26}N_2O_2Cl_2Co$ (552,37)

Ber.	C	60,90	H	4,63	N	4,96	Co 10,35
Gef.	C	59,87	H	4,74	N	4,91	Co 11,58

3 Darstellung der Komplexe $[Me(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ (Me = Fe, Co)

3.1 Dichloro-bis(acetyldiphenylphosphin)-eisen(II)

0,6 g (4,72 mMol) $FeCl_2$ gibt man zu einen Überschuß von Acetyldiphenylphosphin 3,43 g (15,04 mMol) in 20 ml Cyclohexan. Die entstandene Emulsion rührt man 6 Stdn bei 60°C. Zum Schluß wird die Lösung filtriert (G 3) und die entstandene, farblose Substanz mit wenig Cyclohexan nachgewaschen. Die Ausbeute der Verbindung $[Fe(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ beträgt 1,3 g ≙ 60,5 % d. Theorie. Disproportionierungspunkt ca. 90°C.

$C_{28}H_{26}O_2P_2Cl_2Fe$ (582,69)

Ber.	C	57,6	H	4,46	Cl	12,17	Fe 9,58
Gef.	C	56,85	H	3,92	Cl	12,63	Fe 10,03

3.2 Dichloro-bis(acetyldiphenylphosphin)-kobalt(II)

In 0,5 g (3,85 mMol) $CoCl_2$ tropft man einen Überschuß 3,36 g (14,74 mMol) an Acetyldiphenylphosphin zu. Die Lösung wird eine Stunde bei 80°C gerührt. Die dunkelgrüne Masse wird mit Äther gewaschen um überschüssigen Liganden zu entfernen. Die grüne Substanz wird nocheinmal mit Cyclohexan gewaschen und i. Ölvak. getrocknet. Die Ausbeute der Verbindung $[Co(CH_3COP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ ist fast quantitativ. Schmp. 110°C.

$C_{28}H_{26}O_2P_2Cl_2Co$ (585,60)

Ber.	C	57,41	H	4,41	Cl	12,10	Co 10,06
Gef.	C	56,99	H	4,38	Cl	12,10	Co 10,32

4 Darstellung der Komplexe $(OC)_5Me\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$ (Me = Cr, W)

4.1 N,N-Dimethylacetamid(pentacarbonyl)chrom

Zu 1,73 g (7,42 mMol) $(OC)_5CrNCCH_3$ gibt man 0,9 g (10,33 mMol) $CH_3CON(CH_3)_2$ in 10 ml Äther. Nach 30 Min. Rückfluß und Einengen der Lösung, fallen innerhalb von wenigen Stunden gelbbraune Kristalle aus, welche filtriert (G 3) und mit wenig Petroläther gewaschen werden.

Die Ausbeute der Verbindung $(OC)_5\text{-}OC[N(CH_3)_2]CH_3$ beträgt 517 mg ≙ 25 % d. Theorie. Schmp. 91-93°C (unter Zersetzung)

$C_9H_9NO_6Cr$ (278,99)

Ber.	C	38,71	H	3,23	N	5,01	Cr 18,63
Gef.	C	38,71	H	3,09	N	4,81	Cr 18,94

Mol.-Gew. 290 (osmometrisch in CH_2Cl_2)

4.2 N,N-Dimethylacetamid(pentacarbonyl)wolfram

1,20 g (3,29 mMol) $(OC)_5WNCCH_3$ werden mit 0,80 g (9,70 mMol) $CH_3CON(CH_3)_2$ in 10 ml Äther umgesetzt. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie bei 4.1.

Die Ausbeute der hellgelben Verbindung $(OC)_5W\text{-}(OC)[N(CH_3)_2]CH_3$ beträgt 310 mg entspr. ca. 23%. Schmp. 136-138°C (unter Zersetzung)

$C_9H_9NO_6W$ (411,05)

Ber.	C	26,27	H	2,20	N	3,48
Gef.	C	26,10	H	2,16	N	3,68

5 Darstellung der Komplexe $(OC)_5Me\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)R$ (Me = Cr, R = CH_3, CF_3; Me = W, R = CH_3, CF_3), sowie $(OC)_4Cr[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2$

5.1 Acetyldiphenylphosphin(pentacarbonyl)chrom

2,16 g (9,19 mMol) $(OC)_5CrNCCH_3$ werden mit 2,11 g (9,19 mMol) $CH_3COP(C_6H_5)_2$ in 10 ml siedendem Äther umgesetzt. Nach zwei Stunden engt man die Lösung ein und läßt über Nacht bei 0°C stehen. Die gelben Kristalle werden filtriert (G 3), mit Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Die Ausbeute der Verbindung $(OC)_5Cr\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$ beträgt 3,69 g ≙ 95 % d. Theorie. Schmp. 72-73°C.

$C_{19}H_{13}O_6PCr$ (419,97)

Ber. C 54,27 H 3,10 Cr 12,40

Gef. C 55,06 H 3,14 Cr 12,27

Mol.-Gew. 437 (osmometrisch in CH_2Cl_2)

5.2 Acetyldiphenylphosphin(pentacarbonyl)wolfram

1,76 g (4,82 mMol) $(OC)_5WNCCH_3$ setzt man mit 1,098 g (4,82 mMol) $CH_3COP(C_6H_5)_2$ in 10 ml siedendem Äther um. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie bei 5.1.

Die Ausbeute der gelben Verbindung $(OC)_5W\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CH_3$ beträgt 1,26 g ≙ 53 % d. Theorie. Schmp. 73-74°C.

$C_{19}H_{13}O_6PW$ (551,82)

Ber. C 41,32 H 2,36

Gef. C 41,85 H 2,80

Mol.-Gew. 521 (osmometrisch in CCl_4)

5.3 Pentacarbonyl(trifluoracetyldiphenylphosphin)chrom

Zu 1,10 g (4,69 mMol) $(OC)_5CrNCCH_3$ gibt man eine äquimolare

Menge 1,33 g (4,69 mMol) $CF_3COP(C_6H_5)_2$ in 15 ml Äther und erwärmt auf 30°C. Nach Abziehen des Äthers bleibt eine dunkelrote viskose Flüssigkeit zurück, die bei -20 bis -21°C erstarrt. Die Ausbeute der Verbindung $(OC)_5Cr\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CF_3$ ist fast quantitativ.

$C_{19}H_{10}F_3O_6PCr$ (473,96)

Ber.	C	48,09	H	2,11	F	12,02	Cr 10,96
Gef.	C	47,78	H	2,34	F	12,76	Cr 11,23

5.4 Pentacarbonyl(trifluoracetyldiphenylphosphin)wolfram

Zu 1,54 g (4,22 mMol) $(OC)_5WNCCH_3$ gibt man 1,19 g (4,22 mMol) $CF_3COP(C_6H_5)_2$ in 10 ml Äther. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie bei 5.3. Nach zwei Stunden wird die Lösung filtriert (G 3) und der Äther abgezogen. Die orangegelbe viskose Flüssigkeit erstarrt bei -18 bis -20°C.

Die Ausbeute der Verbindung $(OC)_5W\text{-}P(C_6H_5)_2C(O)CF_3$ beträgt 1,53 g ≙ 60 % d. Theorie.

$C_{19}H_{10}F_3O_6PW$ (605,80)

Ber.	C	37,64	H	1,66	F	9,41	
Gef.	C	38,21	H	2,02	F	10,07	

Mol.-Gew. 603 (osmometrisch in n-Hexan)

5.5 Bis(acetyldiphenylphosphin)(tetracarbonyl)chrom

0,6 g (2,58 mMol) $(OC)_5CrNCCH_3$ werden mit 3,11 g (13,64 mMol) $CH_3COP(C_6H_5)_2$ in 10 ml siedendem Benzol umgesetzt. Beim Versetzen der Lösung mit 10 ml Petroläther fällt eine kanariengelbe Substanz der Zusammensetzung $(OC)_4Cr[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3]_2$ aus, welche filtriert (G 3) und bei Raumtemperatur i. Vak. getrocknet wird.

Die Ausbeute beträgt 1,31 g ≙ 82 % d. Theorie. Schmp. 128-130°C.

$C_{32}H_{26}O_6P_2Cr$ (619,94)

Ber.	C	61,93	H	4,13	Cr 8,04
Gef.	C	63,67	H	4,50	Cr 7,32

Mol.-Gew. 575 (osmometrisch in CH_2Cl_2)

6 Darstellung der Verbindungen $CH_3P(C_6H_5)_2$ und $CF_3P(C_6H_5)_2$

6.1 Methyldiphenylphosphin

Zu einer Lösung von 10,62 g (9,28 mMol) $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$ in 100 ml Xylol gibt man 2,62 g (9,28 mMol) $CH_3COP(C_6H_5)_2$ unter Rühren bei 110°C. Nach 16 Stunden fällt beim Abkühlen der Lösung gelbes $Rh(CO)Cl[P(C_6H_5)_3]_2$ aus. Die Lösung wird eingeengt, filtriert (G 3) und der Rückstand unter Stickstoff destilliert. Sdp. 108-110°C bei 0,15 Torr.

Die Ausbeute der Verbindung $CH_3P(C_6H_5)_2$ beträgt ca. 80 %.

$C_{13}H_{13}P$ (200,23)

Ber.	C	77,59	H	7,01	P 15,46
Gef.	C	78,13	H	6,84	P 15,23

6.2 Trifluormethyldiphenylphosphin

Die Darstellung der Verbindung $CF_3P(C_6H_5)_2$ erfolgt wie bei 6.1.

Ansatz: 2,20 g (7,21 mMol) $CF_3COP(C_6H_5)_2$

6,55 g (7,21 mMol) $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$ in 100 ml Xylol

Reaktionszeit: 6 Stunden

Ausbeute: ca. 78 %. Sdp. 105°C bei 10^{-3} Torr.

$C_{13}H_{10}F_3P$

Ber.	C	61,42	H	3,94	F 22,44	P 12,20
Gef.	C	61,02	H	3,81	F 22,50	P 12,32

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der Abhandlung wird das Verhalten der potentiell zweizähnigen Liganden $RCONR'_2$ ($R = CH_3$, CF_3; $R' = CH_3$, C_6H_5) gegenüber den wasserfreien zweiwertigen Halogeniden der achten Nebengruppe $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ in Abhängigkeit von den Resten R und R' untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, daß die perfluorierten Acetamide infolge des induktiven Effektes der elektronenziehenden CF_3-Gruppe nicht mehr in der Lage sind als Komplexliganden zu fungieren, da der nucleophile Charakter sowohl der Carbonylgruppe als auch der Amidgruppe zu stark vermindert wird. Auch bei Variation von R' stellt man unterschiedliches Reaktionsverhalten fest. Während $CH_3CON(CH_3)_2$ gemäß

$$MeCl_2 + n\ CH_3CON(CH_3)_2 \longrightarrow [Me(CH_3CON(CH_3)_2)_nCl_2]$$

(Me = Fe, Co, n = 2; Me = Ni, n = 1, 3)

sich mit sämtlichen Metallhalogeniden umsetzt, reagiert $CH_3CON(C_6H_5)_2$, möglicherweise infolge sterischer Hinderung und wegen seines verminderten nucleophilen Charakters, nur mit $FeCl_2$ und $CoCl_2$:

$$MeCl_2 + n\ CH_3CON(C_6H_5)_2 \longrightarrow [Me(CH_3CON(C_6H_5)_2)_nCl_2]$$

(Me = Fe, n = 1; Me = Co, n = 2)

Während sich die Oxydationsstufen von Kobalt und Nickel in ihren Acetamidkomplexen als stabil erweisen, disproportionieren die Eisen-Komplexe schon bei Raumtemperatur gemäß der Gleichung

$$3\ Fe^{2+} \rightleftharpoons 2\ Fe^{3+} + Fe$$

Diesen Reaktionsablauf kann man unterbinden indem man eine Lösung Von $FeCl_2$ in $CH_3CON(CH_3)_2$, welche zur Darstellung von Dichloro-bis(N,N-dimethylacetamid)eisen(II) dient, mit einer UV-Lampe bestrahlt.

Daß obige Disproportionierung tatsächlich auch umgekehrt im Sinne einer Symproportionierung verläuft, läßt sich durch die photochemische Reaktion von $FeCl_3$ mit metallischem Eisen in DMA als Lösungsmittel zeigen.

$$2\ FeCl_3 + Fe + 6\ CH_3CON(CH_3)_2 \xrightarrow{20^oC} 3\ [Fe(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$$

Der N,N-Diphenylacetamid-Komplex des Eisens ist auf diesem Wege jedoch nicht zugänglich.

Die Strukturen der gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ziemlich empfindlichen Verbindungen, werden mit Hilfe von magnetischen Messungen, der IR- und Elektronenspektren, sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse erstmals diskutiert.

Während die Kobalt- und Nickel-Komplexe tetraedrisch bzw. oktaedrisch konfiguriert sind, konnten im Falle der Eisen-Verbindungen keine exakten Vorstellungen über deren Strukturverhältnisse gewonnen werden.

Der paramagnetische Komplex $[Co(CH_3CON(CH_3)_2)_2Cl_2]$ kristallisiert rhombisch in $P2_12_12_1$ mit a_o = 7,962 Å, b_o = 9,910 Å, c_o = 17,816 Å und Z = 4 Formeleinheiten. Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson-Funktion aufgeklärt (R = 0,041). Das Kobalt-Atom ist pseudotetraedrisch von zwei Chlor-Atomen (Co-Cl = 2,238 Å) und zwei $CH_3CON(CH_3)_2$-Liganden (Co-O = 1,966 Å) umgeben.

Die Einwirkung von $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ auf Acetyl- bzw. Trifluoracetyldiphenylphosphin führt zu den Komplexen der Zusammensetzung $[Me(RCOP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$ (Me = Fe, Co; R = CH_3) entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$MeCl_2 + RCOP(C_6H_5)_2 \longrightarrow [Me(RCOP(C_6H_5)_2)_2Cl_2]$$

(Me = Fe, Co; R = CH_3)

Während die Acetamid-Derivate über Sauerstoff an das Koordinationszentrum geknüpft sind, erfolgt die Bindung in den farblosen bzw. grünen, gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit sehr empfndlichen Acetyldiphenylphosphin-Komplexen von Eisen und Kobalt über Phosphor. Trifluoracetyldiphenylphosphin reagiert mit den oben genannten Halogeniden und $NiCl_2$ nicht.
Im zweiten Teil der Arbeit wird das Verhalten von $CH_3CON(CH_3)_2$, $CH_3COP(C_6H_5)_2$ und $CF_3COP(C_6H_5)_2$ gegenüber Metallen in niedrigen Oxydationsstufen untersucht. N,N-Dimethylacetamid und Acetyl- bzw. Trifluoracetyldiphenylphosphin reagieren mit Acetonitril-pentacarbonylchrom bzw. -wolfram unter Substitution gemäß der Gleichung:

$$(OC)_5MeNCCH_3 + L \longrightarrow (OC)_5MeL + CH_3CN$$

(Me = Cr, W; L = $CH_3CON(CH_3)_2$, $CH_3COP(C_6H_5)_2$ und $CF_3COP(C_6H_5)_2$)

$(OC)_5CrNCCH_3$ setzt sich bei 80°C in Benzol auch mit einem zweiten Molekül Acetyldiphenylphosphin um entsprechend

$$(OC)_5CrNCCH_3 + 2\ CH_3COP(C_6H_5)_2 \longrightarrow (OC)_4Cr\left[P(C_6H_5)_2C(O)CH_3\right]_2$$

Mit N,N-Dimethylacetamid und Trifluoracetyldiphenylphosphin

ist dagegen die Substitution eines zweiten CO-Moleküls nicht möglich . Die leicht zersetzlichen, gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit empfindlichen, gelben bis dunkelroten Kristalle werden IR-, Massen- und ^{31}P-NMR-spektroskopisch untersucht. Wie im Falle der höheren Oxydationsstufen koordiniert der Acetamid-Ligand über Sauerstoff, während Acetyl- und Trifluoracetyldiphenylphosphin über Phosphor an das Zentralatom gebunden ist.

Im Rahmen dieser Arbeit waren schließlich auch Untersuchungen über Decarbonylierungsreaktionen von $CH_3COP(C_6H_5)_2$ und $CF_3COP(C_6H_5)_2$, insbesondere mit $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$, von Interesse. Tatsächlich findet in beiden Fällen eine fast quantitative CO-Eliminierung statt:

$$RhCl[P(C_6H_5)_3]_3 + RCOP(C_6H_5)_2 \longrightarrow RhCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2 + RP(C_6H_5)_2 + P(C_6H_5)_3$$

(R = CH_3, CF_3)

Der Mechanismus der Decarbonylierung wird diskutiert.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß im Falle der höheren Oxydationsstufen in der Reihe

$$CH_3CON(CH_3)_2 < CH_3CON(C_6H_5)_2 \sim CH_3COP(C_6H_5)_2 < CF_3CON(CH_3)_2 < CF_3CON(C_6H_5)_2 \sim CF_3COP(C_6H_5)_2$$

eine zunehmende Erschwerung der Liganden-Addition zu beobachten ist. Dies hängt in erster Linie mit sterischen und induktiven Effekten der C_6H_5- bzw. CF_3-Gruppe zusammen.

Im Falle der niedrigen Oxydationsstufen nimmt die Reaktivität in der Reihe $CH_3COP(C_6H_5)_2 > CF_3COP(C_6H_5)_2 > CH_3CON(CH_3)_2$ ab. Dieses Verhalten ist in erster Linie auf die π-Acceptor-Eigenschaften des Phosphor-Atoms zurückzuführen.

LITERATURVERZEICHNIS

1) R. S. Drago, D. W. Meek, M. D. Joesten und L. Laroche, Inorg. Chem. [Washington] 2, 124 (1963).

2) W. E. Bull, S. K. Madan und J. E. Willis, Inorg. Chem. [Washington] 2, 303 (1963).

3) B. R. James, R. S. Mcmillan und E. Ochiai, Inorg. Nucl. Chem. Letters 8, 239 (1972).

4) T. Birchall und M. F. Morris, Canad. J. Chem. 50, 201 (1972).

5) V. Gutmann, W. Kerber und R. Beran, Mh. Chem. 104, 1109 (1973).

6) P. A. Temussi, T. Tancredi und F. Quadrifoglio, J. Physic. Chem. 73, 4227 (1969).

7) E. Lindner und H. Kranz, Z. Naturforsch. 22b, 675 (1967).

8) A. Claus, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 2366 (1881).

9) K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber. 92, 3183 (1959).

10) E. Lindner und H. Kranz, Chem. Ber. 101, 3438 (1968).

11) E. Lindner, H.-D. Ebert und P. Junkes, Chem. Ber. 103, 1364 (1970).

12) E. Lindner, H.-D. Ebert, K. Geibel und A. Haag, Chem. Ber. 104, 3121 (1971).

13) E. Lindner und H.-D. Ebert, Angew. Chem. 83, 587 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. 10, 565 (1971).

14) E. Lindner, B. Perdikatsis und A. Thasitis, Z. anorg. allg. Chem. 402, 67 (1973).

15) G. E. Matsubayashi und T. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1963 (1969).

16) E. Lindner und A. Thasitis, Inorg. Nucl. Chem. Letters 9, 117 (1973).

17) I.-P. Lorenz, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1972.

18) M. Mori und S. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan 36, 1636 (1963).

19) I. Bernal und P. H. Rieger, Inorg. Chem. 2, 256 (1963).

20) A. Sabatini und L. Sacconi, J. Amer. chem. Soc. 86, 17 (1964).

21) E. König, E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Ritter, Inorg. Chim. Acta 6, 123 (1972).

22) G. Durgaprasad, D. N. Sathyanarayana, C. C. Patel, H. S. Randhawa, Abha Goel und C. N. R. Rao, Spektrochim. Acta [Oxford] 28A, 2311 (1972).

23) N. S. Garifyanov und V. N. Fedotov, Fiz Tverd. Tela 4, 3537 (1962).

24) H. Burzlaff und M. Gomm, unveröffentlicht.

25) Interatomic Distances, Eyre & Spottiswoode Ltd. at the Thanet Press Union Crescent, Margate, Kent. 1958.

26) Loc. cit.[24] S. S17.

27) Loc. cit.[24] S. M95.

28) W. Strohmeier und K. Gerlach, Z. Naturforsch. 15b, 622 (1960).

29) W. Strohmeier und G. Schönauer, Chem. Ber. 94, 1346 (1961).

30) S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. Mcfarlane, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5573 (1967).

31) K. J. Packer, J. Chem. Soc. 960 (1963).

32) C. S. Kraihanzel und C. M. Bartish, J. Organometal. Chem. 43, 343 (1972).

33) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, 1966, 1711.

34) J. Tsuji und K. Ohno, Synthesis 1969, 157.

35) J. Tsuji und K. Ohno, Tetrahedron Letters 1965, 3969; 1967, 2173.

36) J. Blum, E. Oppenheimer und E. D. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2338 (1967).

37) M. C. Baird, C. J. Nyman und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, 1968, 348.

38) K. Ohno und J. Tsuji, J. Amer. Chem. Soc. 90, 99 (1968).

39) J. Blum, Tetrahedron Letters 1966, 1605.

40) M. C. Baird, D. N. Lawson, J. T. Mague, J. A. Osborn und G. Wilkinson, Chem. Commun. 1966, 129.

41) J. Blum, H. Rosenman und E. D. Bergmann, J. Org. Chem. 33, 1928 (1968).

42) J. Blum und Z. Lipshes, J. Org. Chem. 34, 3076 (1969).

43) A. Segnitz, Dissertation, Universität Tübingen 1971.

44) L. Horner, P. Beck und H. Hoffmann, Chem. Ber. 92, 2088 (1959).

45) M. A. A. Beg und H. C. Clark, Canad. J. Chem. 40, 283, 393 (1962).

46) H. H. Sisler und S. R. Jain, Inorg. Chem. 7, 104 (1968).

47) M. G. Baird, J. T. Mague, J. A. Osborn und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, 1967, 1347.

48) D. J. Cram und G. S. Hammond, Organic Chemistry, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York, 1964.

49) T. Moeller, Inorg. Synth. 5, 153 (1957).

50) J. Kleinberg, Inorg. Synth. 6, 172 (1960).

51) D. Osteroth, Chemie und Technologie aliphatischer fluororganischer Verbindungen, Neue Folge Nr. 59, S. 126, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1964.

52) E. Lindner und H. Kranz, Z. Naturforsch. 20b, 1305 (1965); Chem. Ber. 99, 3800 (1966).

53) W. Müller, Dissertation, Universität Tübingen 1957; W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc. London 1962, 1490.

54) H. C. Kaufmann, Handbook of Organometallic Compounds, D. van Nostrand Company Inc. Princeton 1961, S. 1514.

55) J. T. Clerk, R. Dohner, W. Simon, Helv. Chim. Acta 46, 2369 (1963).

56) B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

57) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck AG, Darmstadt.

58) H. Lux, Quantitative anorganische Analyse, S. 120, Verlag J. F. Bergmann, München, 1963.

59) Loc. cit[58] S. 70.

60) W. Schöninger, Mikroch. Acta 1955, 128; 1956, 869.

61) G. Brunisholz, Helv. Chim. Acta 37,1546 (1954).

62) W. Klemm, Magnetochemie, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig 1936.

63) D. Babel und D. Greifeneder, Chemie-Ing.-Techn. 39, 812 (1967).

LEBENSLAUF

Antonios Thasitis,

geboren am 27. Februar 1943 in Romano/Lemnos/Griechenland als Sohn des Kaufmanns Nikolaos Thasitis und seiner Ehefrau Basiliki, geb. Diakoumeli.

Schulbildung und Studium:

1949 - 1955 Volksschule in Romano/Lemnos

1955 - 1961 Gymnasium in Myrina/Lemnos

Reifezeugnis dieses Gymnasiums vom 7. Juli 1961.

Von Juli 1961 - April 1963 in der chemischen Industrie tätig.

Vom Sommersemester 1963 - 16. März 1964 Studienkolleg an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Seit dem Sommersemester 1964 Studium der Chemie an dieser Universität.

Wintersemester 1967/68 war ich beurlaubt.

Diplomchemiker-Vorexamen am 13. Februar 1968

Diplomchemiker-Hauptexamen Dezember 1970

Diplomarbeit von Januar 1971 bis November 1971 "Über das Verhalten von (Perfluor) Acetamiden gegenüber wasserfreien Metallhalogeniden und Sauerstoff sowie ungesättigten organischen Systemen".

Die vorliegende Dissertation wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Eberhard-Karls-Universität Tübingen von Januar 1972 - Dezember 1973 angefertigt.

Meine akademischen Lehrer waren:

H. Behrens, H. J. Bestmann, K. Brodersen, J. Ellermann, W. L. Fischer, R. Fleischmann, H. Göhr, G. Hesse, H. Hofmann, W. Jaenicke, E. Lindner, A. Maercker, G. Thiele, G. Wedler.